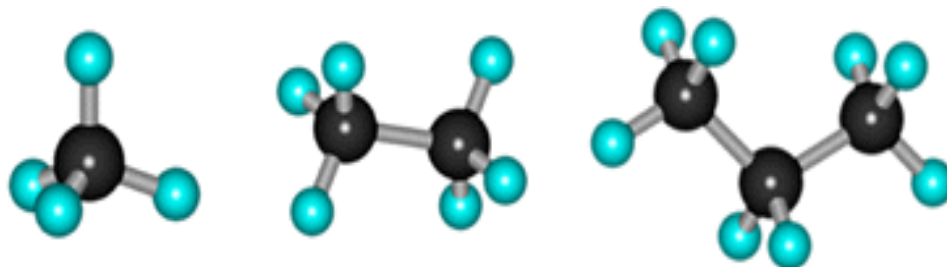


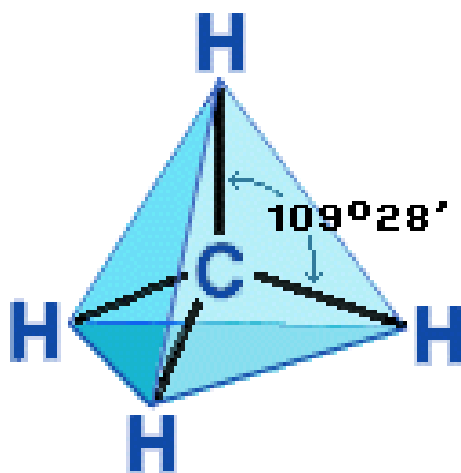
VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

И.И.Гарибян



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЁГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Кафедра «Химия»

И.И.Гарибян

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник

для бакалавров направлений:

- 5540600 – Технология изделий лёгкой промышленности
- 5540500 – Технология изделий текстильной промышленности
- 5541700 – Технология первичной обработки натуральных волокон
- 5140900 – Педагогическое образование
- 5540400 – Полиграфия

*Допущен Министерством Высшего и среднего
специального образования Республики Узбекистан в
качестве учебника для студентов технических вузов*

Ташкент 2010

Гарибян Ирина Ивановна. Органическая химия. Ташкент, 2010. – 312 с.

Учебник написан в соответствии с программой курса «Органическая химия», утверждённой Министерством высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан и предназначен для бакалавров текстильной, лёгкой и полиграфической промышленности.

В учебнике отражены теоретические вопросы, необходимые для изучения курса органической химии. Даны методические указания по решению основных типов задач (задачи по курсу выпущены отдельным пособием). После каждой главы приведены вопросы и тесты для самоконтроля знаний, решение которых позволит судить о качестве усвоения изучаемого материала. Имеется глоссарий.

Учебник может быть использован учащимися школ, лицеев, колледжей, поступающими в вузы, а также широким кругом лиц, желающих самостоятельно изучить основы органической химии.

The book was made in accordance with the program on «Organic chemistry» course confirmed by the Ministry of Higher and Secondary Special Education of the Republic of Uzbekistan and is intended for bachelors in textile, light, printing and publishing industry. In the book theoretical questions, which are necessary for learning organic chemistry course have been reflected. Methodical points for solving main types of tasks with examples are given. At the end of each part there are questions, tasks and tests for knoweeds selfcontrolling. Their solving will material you learn. The book can be useful for everybody who wants to learn organic chemistry themselves.

П о д о б щ е й р е д а к ц и е й
академика АН Республики Узбекистан, профессора,
доктора химических наук **М. А. Аскарова**

Р е ц е н з е н т ы:

И. И. Исмаилов д.х.н., профессор кафедры «Химия и методика её преподавания» Ташкентского Государственного Педагогического Университета имени Низоми

З.С. Собиров к.х.н., профессор кафедры «Химия» Ташкентского института текстильной и лёгкой промышленности

© Гарибян И.И. – Т.: ТИТЛП, 312 с.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди дисциплин, составляющих базовую подготовку специалистов текстильной, легкой и полиграфической промышленности, важное место занимает органическая химия.

Настоящее учебное пособие составлено в соответствии с типовой программой по курсу "Органическая химия", утверждённой Министерством Высшего и Среднего Специального Образования Республики Узбекистан и предназначено для бакалавров текстильной, лёгкой и полиграфической промышленности.

В учебнике отражены теоретические вопросы, необходимые для усвоения курса органической химии, Освещены вопросы номенклатуры и изомерии органических веществ, теория химического строения А.М.Бутлерова, изложены общие закономерности протекания органических реакций. Дан полный обзор предельных, непредельных, ароматических углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, оксикислот, углеводов, аминосоединений, аминокислот, белков, их получение, физические и химические свойства.

Учебник состоит из трёх частей, имеет 23 таблицы. Структура учебника определена логикой взаимосвязей между важнейшими понятиями и системами понятий химической науки. В конце каждой главы помещены «Вопросы, упражнения и тесты для самоконтроля знаний», выполнение которых даёт возможность студенту проверить уровень и качество освоения изучаемого материала. Тем самым прививается навык самостоятельной работы с химической литературой, что способствует лучшему пониманию и закреплению материала курса. Всё это даёт будущему специалисту лучше узнать особенности химических соединений, которые будут встречаться в его практической деятельности.

Автор выражает глубокую благодарность рецензентам учебника д.х.н., проф. И.И.Исмаилову, проф. З.С. Собирову, а также д.х.н., проф. кафедры «Химия» ТИТЛП Рафикову А.С. за полезные советы и замечания по пособию.

Автор надеется, что данный учебник окажется полезным руководством для всех желающих самостоятельно изучить курс органической химии.

С наилучшими пожеланиями и больших успехов! Желаю удачи!

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим условием развития страны признано совершенствование системы подготовки кадров на основе экономики, науки, культуры, техники и технологий. Национальная программа по подготовке кадров направлена на коренную модернизацию структуры и содержания системы непрерывного образования.

Реформирование существующих систем образования и подготовки кадров в ходе реализации «Национальной программы» осуществляется при опоре на достижения современной научной мысли.

Государственная политика в области подготовки кадров предусматривает становление разносторонне развитой личности через систему непрерывного образования. Особое место в системе непрерывного образования занимает высшее образование, которое на базе общего среднего, среднего специального, профессионального образования является самостоятельным видом непрерывного образования и осуществляется в соответствии с законом Республики Узбекистан «Об образовании» и «Национальной программой по подготовке кадров».

Одной из определяющих задач высшего образования в соответствии с Национальной программой по подготовке кадров является обеспечение высокорезультативного обучения и подготовки квалифицированных кадров на основе современных образовательно-профессиональных программ.

Среди дисциплин, составляющих базовую подготовку специалистов текстильной, лёгкой и полиграфической промышленности, важное место занимает органическая химия. Изучение органической химии как одной из важнейших фундаментальных, естественных наук необходимо для формирования научного мировоззрения.

Органическая химия – изучает соединения углерода – углеводороды и их производные, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

Важнейшая задача органической химии – изучение химических и физических свойств органических веществ, получение их с заранее заданными свойствами, создание безотходных технологий.

Углерод выделяется среди всех элементов тем, что его атомы могут связываться друг с другом в длинные цепи или циклы. Именно это свойство позволяет углероду образовывать миллионы соединений, изучению которых посвящена целая область — органическая химия.

Велика роль химии в практической деятельности человека, в развитии техники. Глубокое знание органической химии необходимо специалистам: наряду с физикой и математикой она составляет основу профессиональной подготовки специалистов высокой квалификации. Только разумное использование органической химии будет способствовать увеличению богатства страны.

С успехами органической химии и смежных с ней наук связано появление новых источников энергии, создание синтетических материалов, расширение сырьевой базы. Знание органической химии необходимо не только для понимания основ создания новых материалов и технологических процессов, но и для сохранения здоровья людей.

Значение органических соединений огромно уже потому, что вся жизнь на Земле связана с их возникновением и превращениями. В природе эти соединения находятся чаще всего в виде сложных сочетаний и лишь изредка появляются в чистом виде (например, хлопок — это весьма чистая целлюлоза, а камни в желчном пузыре представляют собой иногда почти чистый холестерин). Органические соединения служат животным и людям пищей (например, зерно, мясо) и издавна используются как сырье при производстве тканей (шерсть, хлопок, лен и т.д.).

Изучение органической химии необходимо также для плодотворной творческой деятельности инженера любой специальности.

ЧАСТЬ I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава 1. Общие понятия

1.1. Предмет и пути развития органической химии

Органическая химия – это раздел химической науки, в котором изучаются соединения углерода, их строение, свойства, способы получения и практического использования.

Соединения, в состав которых входит углерода, называются органическими. Кроме углерода, они почти всегда содержат водород, довольно часто - кислород, азот и галогены, реже - фосфор, серу и другие элементы. Однако сам углерод и некоторые простейшие его соединения, такие как оксид углерода (II), оксид углерода (IV), угольная кислота, карбонаты, карбиды и т.п., по характеру свойств относятся к неорганическим соединениям. Поэтому часто используется и другое определение: органические соединения – это углеводороды (соединения углерода с водородом) и их производные.

С такими веществами человечество знакомо с глубокой древности. Люди использовали природные органические вещества и получали из них различные продукты, например, спиртные напитки (вино, пиво), уксус из прокисшего вина, эфирные масла из растений, сахар из сахарного тростника, органические красители (пурпур, индиго, ализарин) и др.. Затем научились видоизменять эти вещества и воспроизводить природные процессы в расширенных масштабах и в условиях, отличных от природных.

Одним из первых методов переработки природных веществ была перегонка. С её помощью, например, из уксуса была получена уксусная кислота (IX в.), из бродящих жидкостей – этиловый спирт (XI в.), а затем из спирта – перегонкой с серной кислотой – этиловый эфир (XVI в.), из природных смол – янтарная и бензойная кислоты.

В 1807 г. шведский учёный - химик Й.Я. Берцелиус и его сторонники полагали называть вещества, полученные из растений и живых организмов, органическими, и создали виталистическую теорию, суть которой излагается следующими образом: органические вещества образуются только в живом организме под влиянием особой, сверхъестественной «жизненной силы». Это означало, что получить органические вещества путём синтеза из неорганических невозможно, что между органическими и неорганическими соединениями лежит непреодолимая пропасть. Именно Берцелиус ввёл понятия *органические вещества* и *органическая химия*. Учение виталистов тормозило развитие органической химии, ограничивало попытки синтеза органических веществ. Однако оно вскоре было опровергнуто практикой, химическими экспериментами:

Ж.Дюма). Теория типов классифицировала органические вещества по типам превращений. К типу водорода относили углеводороды, к типу хлороводорода – галогенопроизводные, к типу воды – спирты, эфиры, кислоты и их ангидриды, к типу аммиака – амины. Однако накапливающийся огромный экспериментальный материал уже не укладывался в известные типы и, кроме того, теория типов не могла предсказать существование и пути синтеза новых органических соединений. Развитие науки требовало создания новой, более прогрессивной теории, для рождения которой уже существовали некоторые предпосылки: установлена четырехвалентность углерода (А.Кекуле и А.Кольбе, 1857 год), показана способность атома углерода образовывать цепочки атомов (А.Кекуле и А.Купер, 1857 год).

В природе органических веществ больше, чем неорганических (больше 27 млн. - органических веществ и неорганических - около 650 тыс.).

В настоящее время органическую химию чаще всего называют *химией соединений углерода*. Многообразие органических соединений, их свойства и превращения объясняет созданная великим русским химиком Александром Михайловичем Бутлеровым в 1861г. **теория химического строения**, которая позволила химикам познать внутреннее строение молекулы, понять сущность химических процессов, предсказывать новые пути синтеза органических соединений. Сущность этой теории заключается в трёх **основных положениях**:

1. Химические вещества определённым образом построены, т.е. имеют строгий порядок в чередовании атомов друг в молекуле, определённую закономерность во влиянии атомов друг на друга (как соседних, так и через другие атомы). Молекула - не есть беспорядочное скопление атомов, атомы в молекулах веществ соединены между собой в определённом порядке химическими связями в соответствии с их валентностью. Изменение последовательности расположения атомов приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.

2. Химическое строение веществ определяет их физические и химические свойства.

3. Изучение свойств веществ позволяет определить их химическое строение.

В дальнейшем развитии и обосновании теории строения органических соединений большую роль сыграли последователи Бутлерова - В.В.Марковников, Е.Е.Вагнер, Н.Д.Зелинский, А.Н.Несмеянов и др.

Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждое органическое соединение должно иметь одну химическую формулу, *отражающую ее строение*. Такой вывод теоретически обосновывал хорошо известное уже тогда явление изомерии.

Изомерия - это явление существования веществ с одинаковым качественным и количественным составом, но обладающих различными свойствами.

Например, составу вещества C_2H_6O отвечают два разных соединения: диметиловый эфир (CH_3-O-CH_3) и этиловый (винный) спирт (C_2H_5OH). Эта приведенная пара соединений – один из примеров, иллюстрирующих явление изомерии (1823 г.). Диметиловый эфир – это газ без запаха, нерастворимый в воде, $t^0_{пл.} = -138^0C$, $t^0_{кип.} = -23,6^0C$; этиловый спирт – жидкость с запахом, растворимая в воде, $t^0_{пл.} = -114,5^0C$, $t^0_{кип.} = 78,3^0C$. Если реакция с натрием у спирта пойдёт, то эфир не реагирует с ним. $2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$

Изомеры - это вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное строение молекул, а потому обладающие и разными свойствами

Впервые такие соединения обнаружил в 1830 г. Я. Берцелиус.

Атомы углерода способны соединяться между собой, образуя углеродные цепи различного вида. Они могут быть как открытыми, так и замкнутыми (циклическими), как прямыми, так и разветвленными. В зависимости от числа связей, затрачиваемых атомами углерода на соединение друг с другом, цепи могут быть насыщенными (с одинарными связями) или ненасыщенными (с двойными и тройными связями).

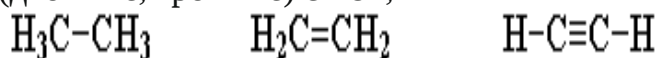
Анализ органических веществ проводят двумя способами:

Качественный анализ - характеризуется наличием тех или иных элементов, входящих в состав его молекулы.

Количественный анализ - характеризуется процентным содержанием отдельных элементов, входящих в состав его молекулы.

Порядок соединения атомов в молекуле описывается структурной формулой. Число чёрточек, отходящих от атома, равно валентности, для написания которых используют основные свойства углерода:

- 1 - его четырёхвалентность,
- 2 - способность его атомов соединяться между собой в цепи различного строения: открытые (неразветвлённые, разветвлённые), замкнутые (циклические);
- 3 - способность образовывать не только простые (одинарные), но и кратные (двойные, тройные) связи;



- 4- способность образовывать циклы.

1.2. Классификация органических соединений

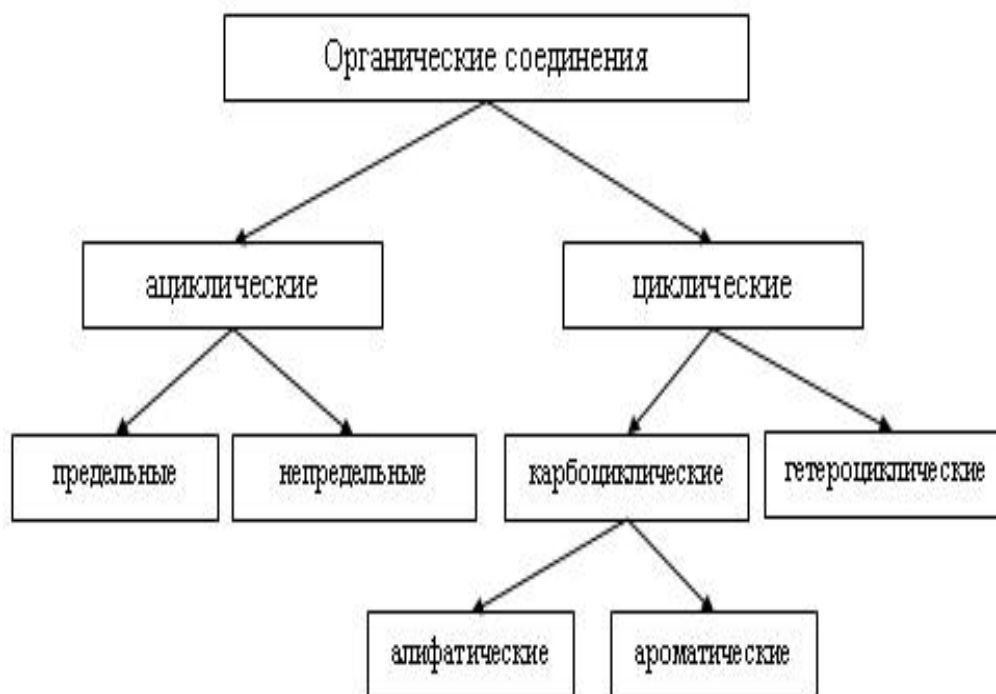
Органические соединения классифицируют, учитывая основные структурные признаки:

- строение углеродной цепи (углеродного скелета) - $\begin{array}{c} | & | & | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ | & | & | \end{array}$
- наличие в цепи кратных связей $>\text{C}=\text{C}<$ и $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (степень насыщенности)
- наличие и строение функциональных групп: галогены, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и т.д.

Углеродный скелет (углеродная цепь) – представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода.

Функциональные группы образуют все атомы, кроме водорода, или группы атомов, связанные с атомом углерода.

1. Классификация органических соединений по строению углеродной цепи.

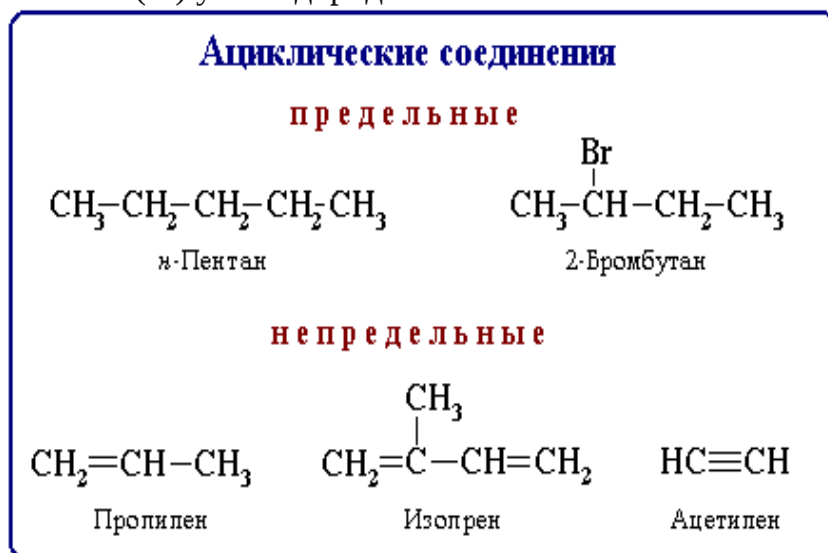


В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения разделяют на соединения с открытой цепью (ациклические, или алифатические) и циклические.

Ациклические (алифатические) соединения, т.е. "жирные" - это вещества, молекулы которых содержат прямую или разветвленную, но незамкнутую (открытую) цепь углеродных атомов. Среди ациклических соединений различают *предельные* (насыщенные), содержащие в скелете только одинарные связи $-\text{C}-\text{C}-$ (CH_3-CH_3 —этан) и *непредельные* (ненасыщенные), включающие кратные связи, например, ацетилен

$\text{HC}\equiv\text{CH}$, этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Ациклические соединения подразделяют также на соединения с неразветвленной и разветвленной цепью.

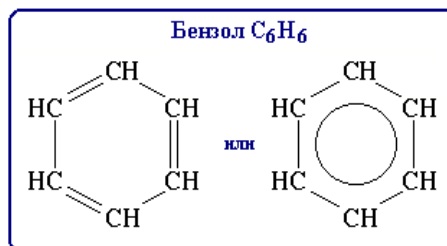
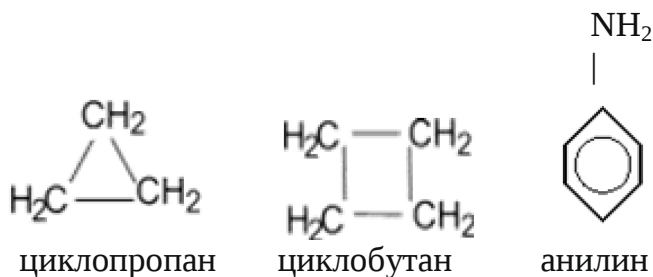
Углеводороды с неразветвленной углеродной цепью называют нормальными (н-) углеводородами.



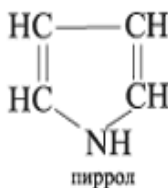
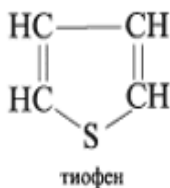
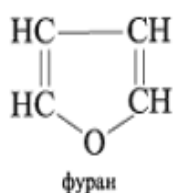
Циклические соединения – это соединения с замкнутой углеродной цепью. В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, они делятся на две большие группы: карбоциклические и гетероциклические соединения.

а) **Карбоциклические соединения** – органические вещества, молекулы которых содержат замкнутую цепь атомов углерода (циклы), или кольца, состоящие только из атомов углерода. Они делятся на две существенно различающихся по химическим свойствам группы:

- 1 - алициклические соединения
- 2 - ароматические соединения.



Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов – гетероатомов (от греч. *heteros* - другой, иной), например, кислород (O), сера (S), азот (N) и др.



пиридин

2. По степени насыщенности различают:

- **насыщенные** (предельные) углеводороды (алканы и циклоалканы), в которых имеются только одинарные связи углерод-углерод и отсутствуют кратные связи;
- **ненасыщенные** (непредельные), содержащие, наряду с одинарными связями, двойные и/или тройные связи (алкены, алкадиены, алкины, циклоалкены, циклоалкины).

3. Классификация органических соединений по функциональным группам.

Принадлежность соединения к тому или иному классу определяется наличием в его составе функциональных групп.

Функциональная группа - атом или группа атомов, которая определяет наиболее характерные химические свойства вещества и его принадлежность к определенному классу соединений.

Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им **классы** соединений приведены в табл. 1.

Наиболее простыми представителями соединений жирного алициклического и ароматических рядов являются углеводороды (R-H).

Во все эти классы входят как предельные вещества, так и вещества, содержащие кратные связи (непредельные).

Для закрепления учебного материала и активизации учебной деятельности рекомендуется обратить особое внимание на **решение задач**. (задачи и упражнения по органической химии прилагаются в виде отдельного пособия).

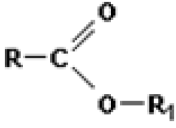
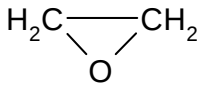
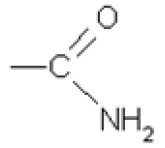
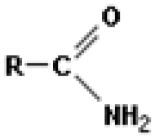
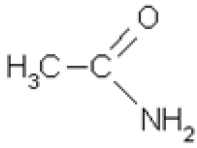
Таблица 1

Классы органических соединений

Функциональ- ная группа	Название группы	Классы соединений	Общая формула	Пример
-OH	Гидроксил	Спирты	R-OH	C_2H_5OH этиловый спирт
		Фенолы		 фенол
$>C=O$	Карбонил	Альдегиды	$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ H \end{matrix}$	CH_3CHO уксусный альдегид
		Кетоны	$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R \end{matrix}$	CH_3COCH_3 ацетон
$\begin{matrix} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$	Карбоксил	Карбоновые кислоты	$R-C \begin{matrix} // \\ O \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$	CH_3COOH уксусная кислота
-NO ₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	R-NO ₂	CH_3NO_2 нитрометан
-NH ₂	Аминогруппа	Амины	R-NH ₂	 анилин
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Фтор, хлор, бром, иод (галоген)	Галогено-производные	R-Hal	CH_3Cl хлористый метил

Примечание: к функциональным группам иногда относят двойную и тройную связи.

R – H –CH=CH– –C≡C–	R- углеводород- ный радикал	Углеводороды предельные, с двойной связью, с тройной связью	R–CH=CH–R R–C≡C–R	этан CH_3-CH_3 этилен $CH_2=CH_2$ ацетилен $CH \equiv CH$
- SO ₃ H	Сульфо- группа	Сульфокис- лоты	R - SO ₃ H	C ₆ H ₅ - SO ₃ H сульфобензол

- COO		Сложные эфиры		CH ₃ -CO-O - C ₂ H ₅ – этил ацетат (этиловый эфир уксусной кислоты)
- O -	Оксигруппа (эпоксидная)	Простые эфиры, оксиды (эпоксиды)	R - O - R ₁	CH ₃ - O - C ₂ H ₅ метил этиловый эфир  оксид этилена
- C ≡ N	Нитрильная	Нитрилы кислоты, цианиды	R - C ≡ N	CH ₃ C≡N нитрил уксусной кислоты
	Амидогруппа	Амиды кислот		 амид уксусной кислоты

1.3. Изомерия органических соединений.

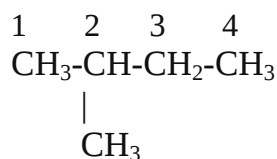
Способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей, в том числе и с другими атомами углерода, открывает возможность существования нескольких соединений одного элементного состава — изомеров.

Все изомеры делят на два больших класса – структурные изомеры и пространственные изомеры.

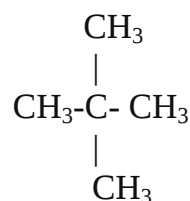
Структурными называют изомеры, отвечающие различным структурным формулам органических соединений (с разным порядком соединения атомов).

Среди структурных изомеров выделяют три группы:

1) соединения, отличающиеся строением углеродных скелетов;

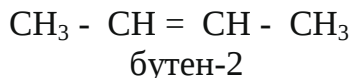


2-метилбутан

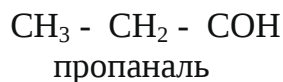
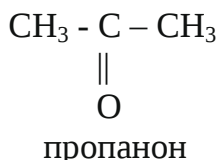


2,2-диметилпропан

2) соединения, отличающиеся положением заместителя или кратной связи в молекуле;



3) соединения, относящиеся к различным классам органических соединений.



Особым видом структурной изомерии является таутомерия (равновесная динамическая изомерия) — существование вещества в двух или более изомерных формах, легко переходящих друг в друга. Так, ацетоуксусный эфир существует в виде равновесной смеси кетонной и енольной форм:

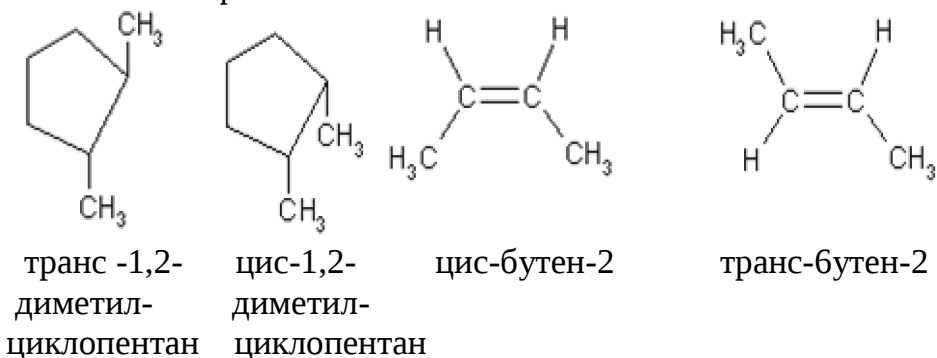


Пространственные изомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода и отличаются лишь их взаимным расположением в пространстве.

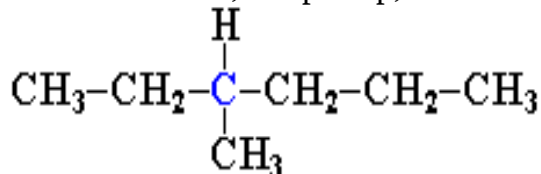
Пространственные изомеры (стереоизомеры) отличаются взаимным расположением атомов в пространстве при одинаковом порядке их соединения. Их можно разделить **на два типа**: геометрические изомеры и оптические изомеры.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. В таких молекулах часто возможно провести условную плоскость таким образом, что заместители у различных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (*цис*-) или по разные стороны (*транс*-) от этой плоскости.

Если изменение ориентации этих заместителей относительно плоскости возможно только за счет разрыва одной из химических связей, то говорят о наличии геометрических изомеров. Геометрические изомеры отличаются своими физическими и химическими свойствами.



Кроме того, при наличии в молекуле атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями, например,

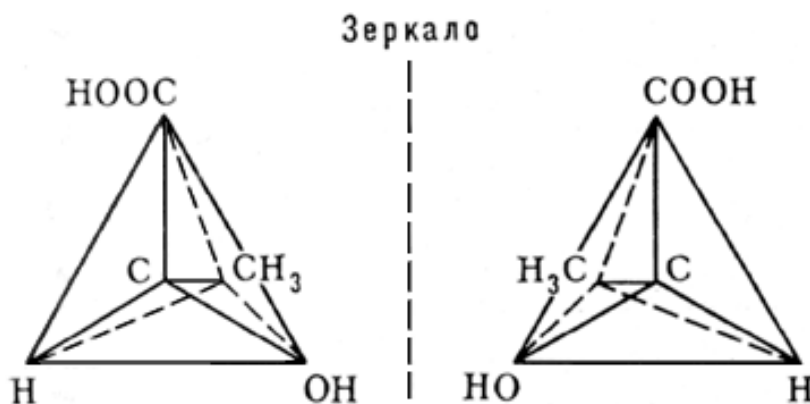


то возможен ещё один вид пространственной изомерии, когда два стереоизомера относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение (подобно тому, как левая рука относится к правой). Такие различия в строении молекул называют **оптической изомерией**.

Молекулы таких соединений не имеют плоскости симметрии, т.е. через них нельзя провести зеркальную плоскость, разделяющую молекулу на две равные части. Две такие молекулы при одинаковом составе, но с различным относительным расположением атомов несовместимы в пространстве и являются оптическими изомерами. Оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, но различаются отношением к поляризованному свету. Такие изомеры обладают оптической активностью (один из них вращает плоскость поляризованного света влево, а другой - на такой же угол вправо).

Различия в химических свойствах наблюдаются только в реакциях с оптически активными реагентами. Оптическая изомерия проявляется в органических веществах различных классов и играет очень важную роль в химии природных соединений.

Чаще всего оптическая активность обусловлена наличием в молекуле асимметричного атома углерода, т. е. атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями. Примером может служить молочная кислота: $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{OH})\text{COOH}$ (асимметрический атом углерода отмечен звёздочкой). Согласно тетраэдрической модели атома углерода, заместители располагаются в углах правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода:



1.4. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определенном порядке, как правило, ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности. Величины электроотрицательностей в значительной степени определяют такие важнейшие характеристики связи, как полярность и прочность (энергия образования). В свою очередь, полярность и прочность связей в молекуле, в значительной степени, определяют возможности молекулы вступать в те или иные химические реакции.

Электроотрицательность атома углерода зависит от состояния его гибридизации. Это связано с долей s-орбитали в гибридной орбитали: она меньше у sp^3 - и больше у sp^2 - и sp -гибридных атомов.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается, в основном, через систему ковалентных связей, с помощью, так называемых электронных эффектов.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой "дельта" (δ). Атом, "оттягивающий" электронную плотность σ -связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют электроноакцептором. Его партнер по σ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд δ^+ , будет называться электронодонором.

Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется **индуктивным эффектом** и обозначается I.

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей обозначается прямыми стрелками.

В зависимости от того, удаляется ли электронная плотность от рассматриваемого атома углерода или приближается к нему, индуктивный эффект называют отрицательным ($-I$) или положительным ($+I$). Знак и величина индуктивного эффекта определяются различиями в электроотрицательности между рассматриваемым атомом углерода и группой, его вызывающей.

Электроноакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи от атома углерода к себе, проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект).

Электронодонорные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода от себя, проявляют положительный индуктивный эффект (+I-эффект).

+I-эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы (метил, этил и т.д.). Большинство функциональных групп проявляют -I-эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации.

При передаче индуктивного эффекта металлической группы на двойную связь в первую очередь её влияние испытывает подвижная π -связь.

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по цепи π -связям, называют **мезомерным эффектом** (М). Мезомерный эффект также может быть отрицательным и положительным. В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность.

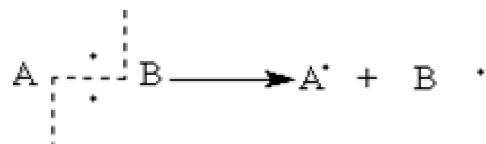
Наличие электронных эффектов ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. Это определяет реакционную способность молекулы.

1.5. Классификация органических реакций

Химическая реакция – превращение одних веществ в другие, процесс, связанный с разрывом одних и образованием других, новых связей. Химические реакции, типичные для органических соединений, **можно классифицировать по различным признакам:**

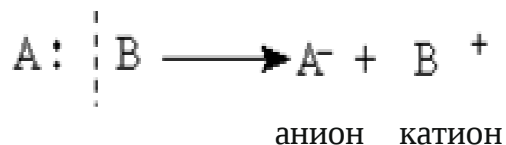
I. По типу разрыва химических связей в реагирующих частицах:

а) Реакции с образованием радикалов (**радикальные реакции**), сопровождающиеся симметричным разрывом связи, - радикальный или гомолитический разрыв связи. При гомолитическом разрыве пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате гомолитического разрыва образуются свободные радикалы:



Нейтральный атом или частица с неспаренным электроном называется **свободным радикалом**.

б) Реакции с **образованием ионов** (**ионные реакции**), сопровождающиеся несимметричным разрывом связи - гетеролитический разрыв ковалентной связи:



В результате гетеролитического разрыва связи получают заряженные частицы: нуклеофильная и электрофильная.

Нуклеофильная частица (нуклеофил) — это частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном уровне. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

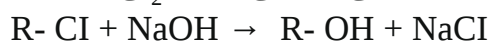
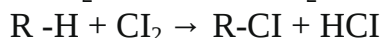
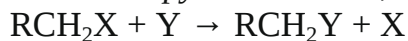
Электрофильная частица (электрофил) — это частица, имеющая незаполненный внешний электронный уровень. Электрофил представляет незаполненные, вакантные орбитали для образования ковалентной связи за счет электронов той частицы, с которой он взаимодействует.

Частица с положительным зарядом на атоме углерода называется карбокатионом.

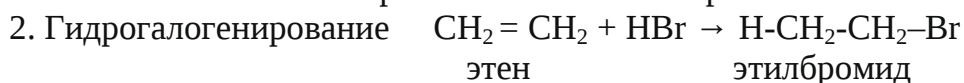
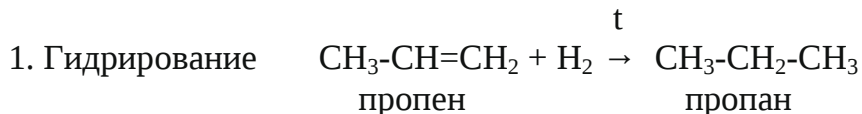
Согласно другой классификации, органические реакции делятся на термические, являющиеся результатом столкновений молекул при их тепловом движении, и фотохимические, при которых молекулы, поглощая квант света $h\nu$, переходят в более высокие энергетические состояния и далее подвергаются химическим превращениям. Для одних и тех же исходных соединений термические и фотохимические реакции обычно приводят к различным продуктам. Классическим примером здесь является термическое и фотохимическое хлорирование бензола — в первом случае образуется хлорбензол, во втором случае — гексахлорциклогексан.

II. По структурному признаку. В органической химии все структурные изменения рассматриваются относительно атома (или атомов) углерода, участвующих в реакции. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений:

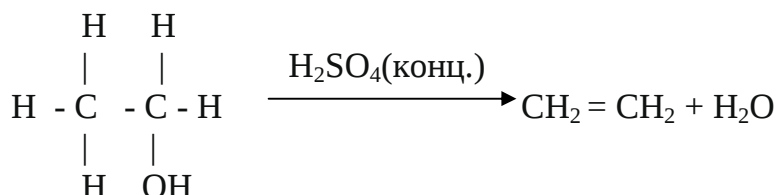
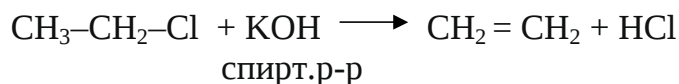
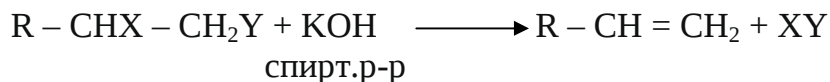
1) Реакции замещения, сопровождающиеся образованием новых ковалентных связей при замещении одного атома (или группы атомов) на другие атомы или группы атомов, например:



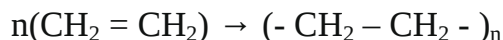
2) Реакции присоединения, сопровождающиеся образованием σ -связей за счёт разрыва π -связи, например:



3) Реакции отщепления (элимирование), сопровождающиеся образованием новых более простых по составу молекул, например:



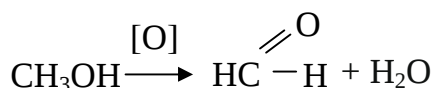
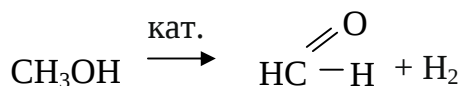
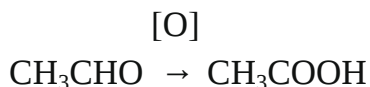
4) Полимеризация:



Кроме приведенных четырех типов простейших механизмов, реакций на практике употребляются ещё следующие обозначения некоторых классов реакций:

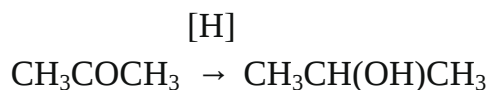
5) Окисление — реакция, при которой под действием окисляющего реагента вещество соединяется с кислородом (либо другим электроотрицательным элементом, например, галогеном) или теряет водород (в виде воды или молекулярного водорода).

Действие окисляющего реагента (окисление) обозначается в схеме реакции символом [O], а действие восстанавливающего реагента (восстановление) — символом [H].



Отщепление водорода в последнем примере называется дегидрированием и проводится с помощью катализатора.

6) Восстановление - реакция, обратная окислению. Под действием восстанавливающего реагента соединение принимает атомы водорода или теряет атомы кислорода:



7) Гидрирование - реакция, представляющая собой частный случай восстановления. Водород присоединяется к кратной связи или ароматическому ядру в присутствии катализатора.

8) Конденсация — реакция, при которой происходит рост цепи. Сначала происходит присоединение, за которым обычно следует элиминирование.

9) Пиролиз — реакция, при которой соединение подвергается термическому разложению без доступа воздуха (и обычно при пониженном давлении) с образованием одного или нескольких продуктов. Примером пиролиза может служить термическое разложение каменного угля. Иногда вместо пиролиза употребляется термин "сухая перегонка" (в случае разложения каменного угля используется также термин "карбонизация").

Некоторые реакции получают свои названия по продуктам, к которым они приводят. Так, если в молекулу вводится метильная группа, то говорят о метилировании, если ацетил, то об ацетиловании, если хлор, то о хлорировании и т.д.

III. Окислительно-восстановительные реакции. Окисление и восстановление в органической химии связывают с потерей и приобретением атомов водорода и кислорода.

Вещество окисляется, если оно теряет атомы Н и (или) приобретает атомы О. окислитель в общем виде обозначают символом [О].

Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы Н и (или) теряет атомы О. Восстановитель в общем виде обозначают символом [Н].

Поляризуемость – способность химической связи изменять (увеличивать) свою полярность под действием приближающейся в ходе реакции молекулы (табл. 2).

Таблица 2

Физико-химические характеристики ковалентных связей

Тип связи	Длина, (10^{-10} м)	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	Полярность
C–C	1,54	83	1,3
C=C	1,33	148	4,2
C≡C	1,20	194	6,2
H–C	1,09	99	1,7
H–O	0,96	111	1,7
C–O	1,43	82	1,5
C=O	1,21	169	3,3
C–Cl	1,76	79	6,5

Вопросы для самоконтроля знаний:

- Что изучает органическая химия?
- Сформулируйте основные положения теории химического строения органических соединений А.М. Бутлерова?
- Какие классы органических соединений Вы знаете? Приведите примеры ациклических (предельных и непредельных), алициклических, ароматических соединений
- Что называется функциональной группой?
- Какие виды формул используют в органической химии?
- Что определяет количественный и качественный анализ органических соединений?
- Какие вещества называются изомерами? Объясните на примерах
- Назовите основные типы химических реакций в органической химии?

ЧАСТЬ II. УГЛЕВОДОРОДЫ

Глава 2. Введение

Углеводороды – самые простые органические соединения, в состав которых входят только два элемента: углерод и водород.

Например: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_6H_6 , C_8H_{10} и т.п. В общем виде – C_xH_y

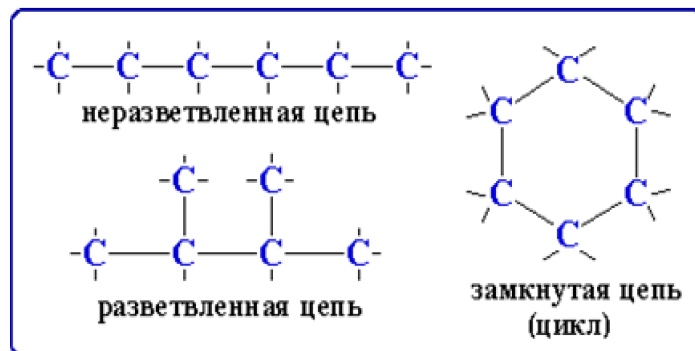
Углеводороды имеют важное научное и практическое значение. Во-первых, представления о строении и свойствах этих веществ служат основой для изучения органических соединений других классов, т.к. молекулы любых органических веществ содержат углеводородные фрагменты. Во-вторых, знание свойств углеводородов позволяет понять исключительную ценность этих соединений как исходного сырья для синтеза самых разнообразных органических веществ, широко используемых человеком.

Углеводороды содержатся в земной коре в составе нефти, каменного и бурого углей, природного и попутного газов, сланцев и торфа. Запасы этих полезных ископаемых на Земле не безграничны. Однако до настоящего времени они расходуются главным образом в качестве топлива (двигатели внутреннего сгорания, тепловые электростанции, котельные) и лишь незначительная часть используется как сырье в химической промышленности. Так, до 85% всей добываемой нефти идет на получение горюче-смазочных материалов и лишь около 15% применяется как химическое сырье. Поэтому важнейшей задачей является поиск и разработка альтернативных источников энергии, которые позволят более рационально использовать углеводородное сырье.

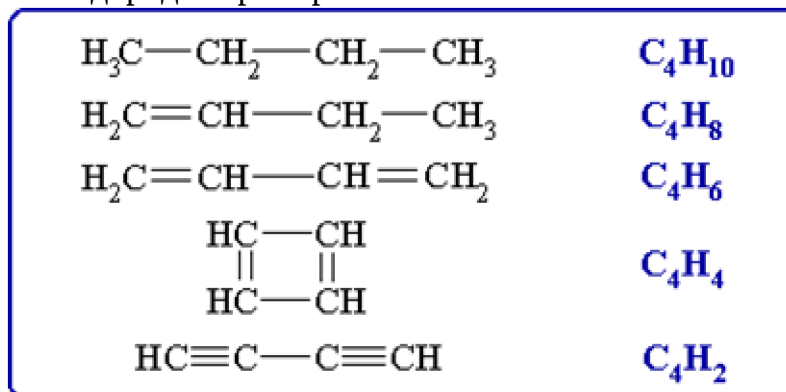
2.1. Многообразие углеводородов

В силу особенностей строения и свойств углерода и его соединения с водородом весьма многочисленны и разнообразны. Это обусловлено рядом структурных факторов.

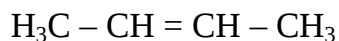
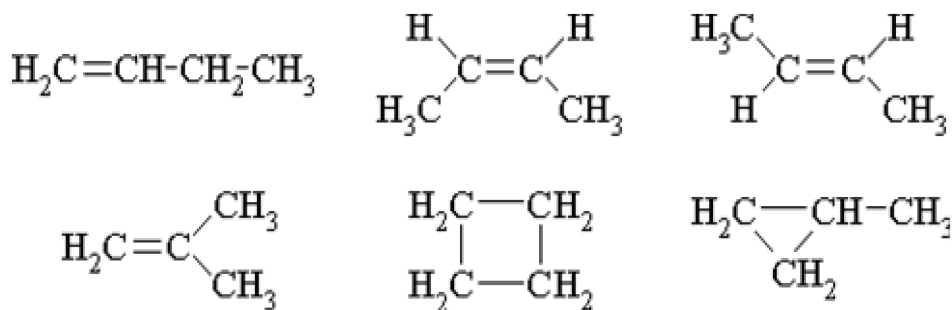
- Атомы углерода способны соединяться между собой в цепи различного строения:



и разной длины: от двух атомов углерода (этан $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$) до сотен тысяч (полиэтилен, полипропилен, полистирол и другие высокомолекулярные соединения). При одинаковом количестве атомов углерода в молекулах углеводороды могут отличаться числом атомов водорода. Пример:



Одному и тому же элементному составу молекул (одной молекулярной формуле) может соответствовать несколько различных веществ – **изомеров**. Например, молекулярную формулу C_4H_8 имеют 7 изомерных соединений:



Многочисленность и разнообразие углеводородов требуют их классификации.

2.2. Классификация углеводородов

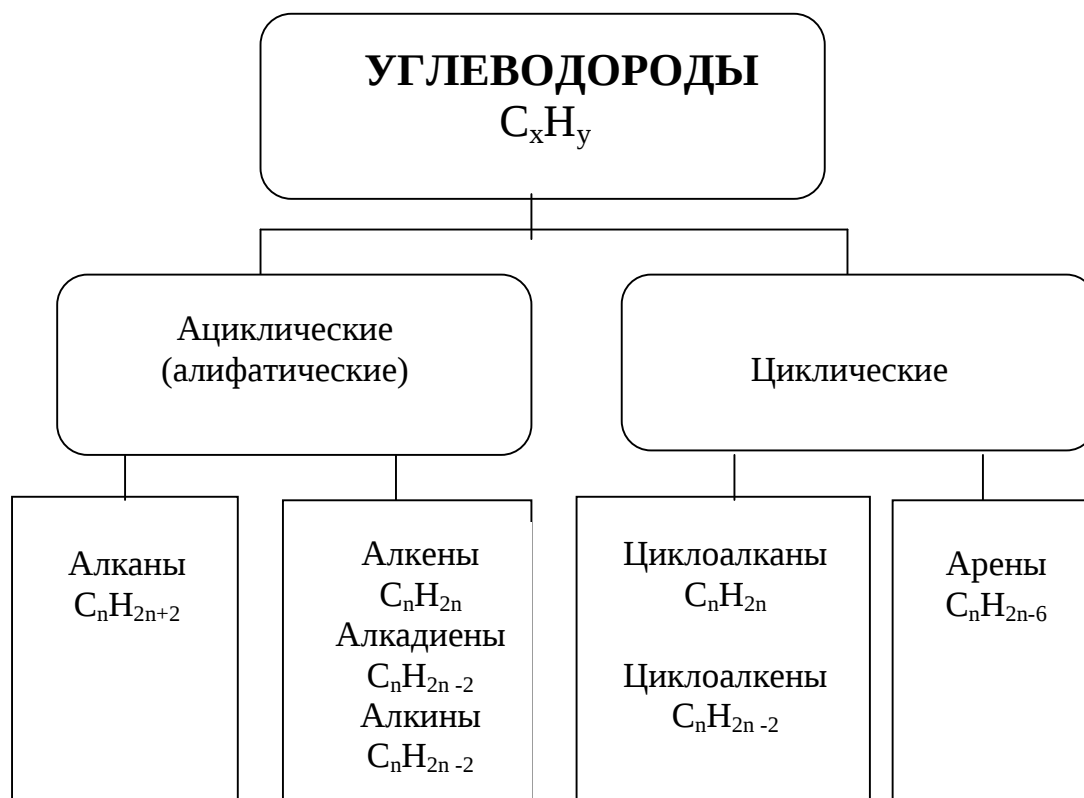
Изучение органической химии начинают обычно с жирного ряда и с наиболее простого класса веществ – углеводородов. Их общая формула C_xH_y , где x и y связаны между собой определённым соотношением, которое зависит от класса углеводорода.

Классификацию углеводородов проводят по следующим структурным признакам, определяющим свойства этих соединений:

- 1) строение углеродной цепи (углеродного скелета);
- 2) наличие в цепи кратных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ (степень насыщенности).

1. В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды подразделяют на две группы:

- **ациклические, или алифатические**, или соединения «жирного ряда» (от греческого слова "алеифар" – "жир", т.к. впервые структуры с длинными углеродными цепями были обнаружены в составе жиров);
- **циклические**, т.е. соединения с замкнутой цепью атомов углерода



Открытая (незамкнутая) цепь алифатических углеводородов может быть *неразветвленной* или *разветвлённой*. Углеводороды с неразветвленной углеродной цепью называют нормальными (*n*-) углеводородами. Среди циклических углеводородов выделяют:

- **алициклические** (т.е. алифатические циклические);
- **ароматические** (*арены*).

В этом случае классификационным признаком служит строение цикла. К ароматическим углеводородам относят соединения, содержащие один или несколько бензольных циклов.

2. По степени насыщенности различают:

- **насыщенные** (предельные) углеводороды (*алканы* и *циклоалканы*), в которых имеются только простые связи C-C и отсутствуют кратные связи;
- **ненасыщенные** (непредельные), содержащие наряду с одинарными связями -C-C-, двойные и/или тройные связи (*алкены*, *алкадиены*, *алкины*, *циклоалкены*).

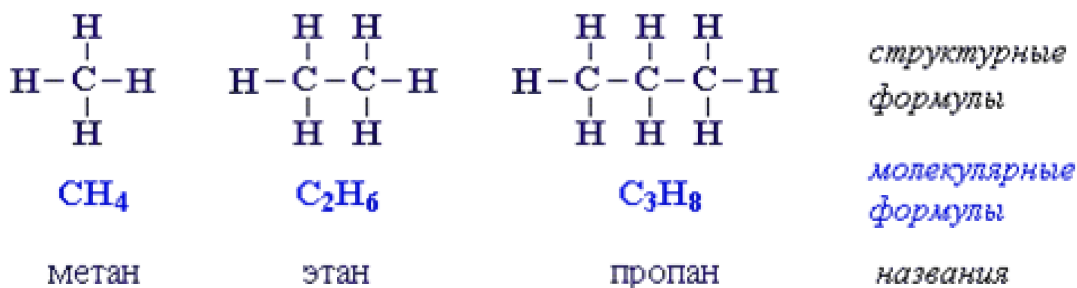
Глава 3. Алканы (предельные углеводороды, парафины)

3.1. Общие положения. Строение атома углерода.

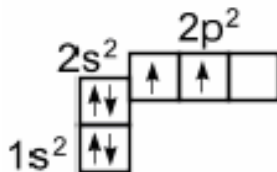
Алканы – алифатические (алициклические) предельные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью в неразветвлённые и разветвлённые цепи, причём все единицы валентности, не затраченные на связь между углеродными атомами, насыщены атомами водорода.

Алканы – название предельных углеводородов по международной номенклатуре. Парафины – исторически сложившееся название, отражающее свойства этих соединений (от латинских слов *parrum* – мало и *affinitas* – сродств, т.е. обладающие малой склонностью к реакциям с другими веществами, малоактивные).

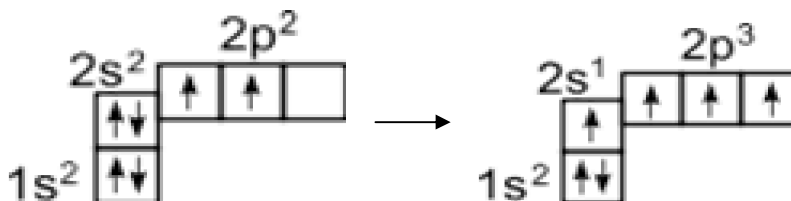
Предельными, или насыщенными, эти углеводороды называют в связи с полным насыщением углеродной цепи атомами водорода. Простейшими предельными углеводородами являются:



Атом углерода имеет электронную конфигурацию в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$ и соответственно четыре электрона на внешнем электронном уровне. В стационарном (невозбуждённом) состоянии у атома углерода имеются два неспаренных электрона:



Следовательно, углерод должен быть двухвалентен. Однако в подавляющем большинстве случаев углерод в органических соединениях четырехвалентен. Это связано с тем, что при образовании ковалентной связи атом углерода переходит в возбужденное состояние, при котором электронная пара на 2s- орбитали разобщается и один электрон занимает вакантную p-орбиталь. Схематически:



В результате имеется уже не два, а четыре неспаренных электрона. Поскольку эти четыре электрона различны (2s- и 2p- электроны), то должны бы быть различны и связи у атома углерода, однако однозначно показано, что связи в молекуле метана равнозначны. Оказывается при "смешении" четырех орбиталей возбужденного атома углерода (одной 2s- и трех 2p- орбиталей) образуются четыре равноценные sp^3 - гибридные орбитали. Они имеют форму гантели, одна из половин которой значительно больше другой. Вследствие взаимного отталкивания sp^3 - гибридные орбитали направлены в пространстве к вершинам тетраэдра и углы между ними равны $109^{\circ}28'$ (наиболее выгодное расположение).

3.2. Гомологический ряд алканов.

Вещества, сходные по своему строению и химическим свойствам, состав которых отличается друг от друга на одну или несколько групп CH_2 , называются гомологами. Располагаясь в порядке возрастания относительной молекулярной массы, они составляют гомологический ряд, а группа CH_2 называется гомологической разностью. Общая формула любого члена гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} , где n- число атомов углерода.

Формулы и названия первых десяти членов гомологического ряда алканов и их нормальных радикалов (алкилов) приведены в табл. 3.

Таблица 3

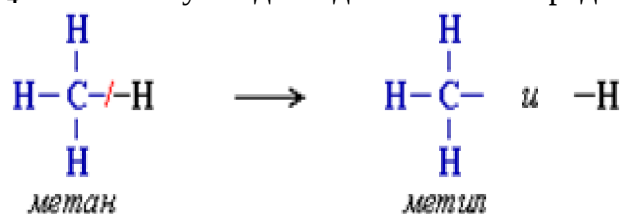
Формула	Алкан	Одновалентный радикал	Алкил
CH_4	метан	CH_3-	метил
C_2H_6	этан	C_2H_5-	этил
C_3H_8	пропан	C_3H_7-	пропил
C_4H_{10}	бутан	C_4H_9-	бутил
C_5H_{12}	пентан	$C_5H_{11}-$	пентил (амил)
C_6H_{14}	гексан	$C_6H_{13}-$	гексил
C_7H_{16}	гептан	$C_7H_{15}-$	гептил
C_8H_{18}	октан	$C_8H_{17}-$	октил
C_9H_{20}	нонан	$C_9H_{19}-$	нонил
$C_{10}H_{22}$	декан	$C_{10}H_{21}-$	децил

Формула любого последующего гомолога может быть получена прибавлением к формуле предыдущего углеводорода гомологической разности. При отрыве атома водорода от молекулы алкана образуются одновалентные частицы, называемые углеводородными радикалами (сокращенно обозначаются буквой R).

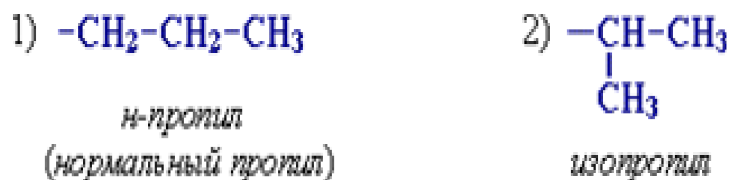
Названия одновалентных радикалов производятся от названий соответствующих углеводородов с заменой окончания **-ан** на **-ил**. *Общее название одновалентных радикалов алканов – алкилы*. Они выражаются общей формулой C_nH_{2n+1} .

Названия радикалов, особенно одновалентных, используются при образовании названий разветвленных алканов и других соединений. Такие радикалы можно рассматривать как составные части молекул. Чтобы дать название соединению необходимо представить, из каких радикалов составлена его молекула.

Метану CH_4 соответствует один одновалентный радикал *метил* CH_3 .



От этана C_2H_6 можно произвести также только один радикал - *этил* - CH_2- CH_3 (или - C_2H_5). Пропану $CH_3-CH_2-CH_3$ соответствуют два изомерных радикала - C_3H_7 :



Радикалы подразделяются на *первичные*, *вторичные* и *третичные* в зависимости от того, у какого атома углерода (первичного, вторичного или третичного) находится свободная валентность, начиная с изобутила (табл.4).

Двум алканам C_4H_{10} (*н-бутан* и *изобутан*) соответствует четыре одновалентных радикала $-C_4H_9$: - от *н-бутана* производятся *н-бутил* (первичный радикал) и *втор-бутил* (вторичный радикал), - от *изобутана* - *изобутил* (первичный радикал) и *трет-бутил* (третичный радикал).

Таким образом, в ряду радикалов также наблюдается явление изомерии, но при этом число изомеров больше, чем у соответствующих алканов.

Таблица 4

Формула		Название	
углеводорода	радикала	углеводорода	радикала
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$-\text{CH}_3$	метан	метил
CH_3-CH_3	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	этан	этил
$\begin{array}{ccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	пропан	пропил изопропил
$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	н-бутан 2-метилпропан (изобутан)	н - бутил первичный изобутил вторичный изобутил третичный изобутил

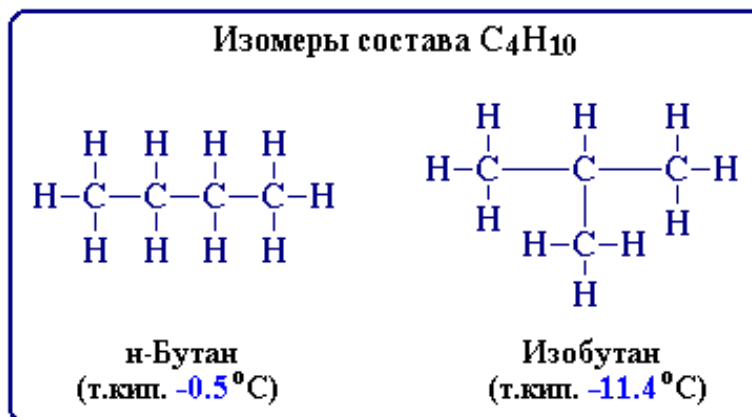
Радикалы образуются не только органическими, но и неорганическими соединениями. Так, если от азотной кислоты отнять гидроксигруппу

ОН, то получится одновалентный радикал (—NO_2), называемый нитрогруппой, и т. д.

При отнятии от молекулы углеводорода двух атомов водорода (формально) получаю двухвалентные остатки. Их названия образуют, добавляя к названиям соответствующих одновалентных радикалов суффикс *–ен* или *–иден* (если обе свободные связи находятся у одного атома углерода) или *–илен* (если атомы водорода оторваны от двух соседних атомов углерода). **Радикал от метана** имеет название **метилен**, от этилена – **этилиден**.

3.3. Изомерия и номенклатура.

Для предельных углеводородов характерна **изомерия углеродного скелета** - вид изомерии, при которой вещества отличаются друг от друга порядком связи атомов в молекуле. С увеличением числа атомов углерода в составе молекул увеличиваются возможности для разветвления цепи, т.е. количество изомеров растёт с ростом числа углеродных атомов. Так, метан, этан, пропан изомеров не имеют. С бутана возможна изомерия алканов. Число структурных изомеров растёт с увеличением числа углеродных атомов. Например, алкан состава C_4H_{10} (бутан) может существовать в виде двух изомеров:



а алкан C_5H_{12} (пентан) – в виде трёх структурных изомеров, гексан C_6H_{14} имеет 5 изомеров, гептан C_7H_{16} - 9, октан C_8H_{18} -18,нонан -35, декан-75.

Такое большое количество и многообразие изомеров требует чёткости в их наименовании - номенклатуре.

Номенклатура - система правил, позволяющих дать однозначное название каждому индивидуальному веществу.

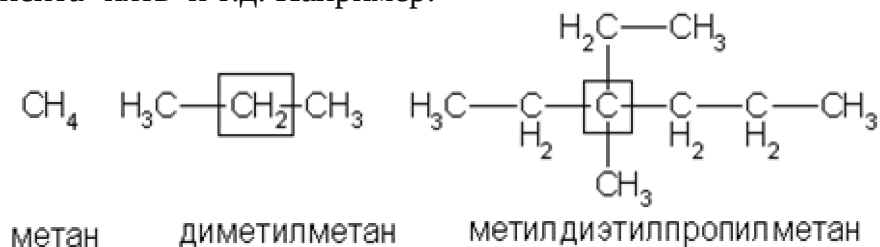
Служит для того, чтобы по названию органического соединения можно было легко написать структурную формулу и, наоборот, по структурной формуле назвать словами.

В органической химии широко применяют две номенклатуры - рациональную и современную – заместительную, которую также называют систематической или международной, с помощью которой можно

однозначно отразить структуру сколь угодно сложных органических соединений. Она предложена Международным союзом теоретической и прикладной химии **ИЮПАК** (краткое название – этого союза), IUPAC – *International Union of the Pure and Applied Chemistry*. Основные принципы этой номенклатуры были приняты в 1892 г. на международном конгрессе химиков в Женеве (откуда и получила своё название - женевская). В последующем были внесены изменения, дополнения были приняты на съезде химиков в 1957 г. и в 1965 г. в г. Париже.

Для некоторых органических соединений используются исторически сложившиеся или так называемые **тривиальные** (обыденные, эмпирические) названия, которые связаны с характерным свойством вещества, способом его получения, природным источником, областью применения и т.д., но не отражают его строения. Например, муравьиная кислота, глицерин, ацетон, мочеви́на и т.д.

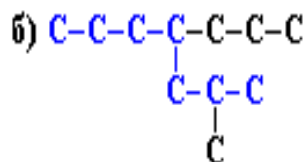
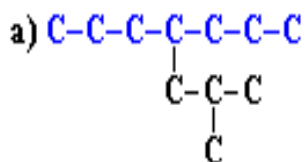
По рациональной номенклатуре - предельные углеводороды рассматриваются как производные метана, в котором один или несколько атомов водорода замещены на другие атомы или радикалы. Причём, выбирается тот углеродный атом, который связан с наибольшим числом других углеродных атомов, заместители перечисляются в порядке усложнения. Если в формуле имеется несколько одинаковых радикалов, то их указывают греческими числительными: ди - два, три- три, тетра-четыре, пента- пять и т.д. Например:



При переходе к более сложным углеводородам рациональная номенклатура теряет своё значение, т.к. становится весьма сложной. В этом случае используется систематическая международная (или женевская) номенклатура. По этой номенклатуре названия нормальных углеводородов (за исключением первых четырёх) производятся от греческих числительных, соответствующих числу атомов углерода в соединении, с прибавлением окончания *ан* (пентан, гексан, гептан и т.д.).

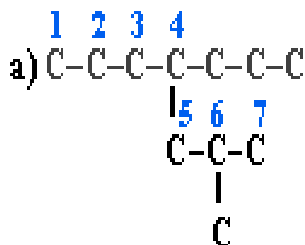
Порядок построения названия разветвленного алкана по систематической номенклатуре:

1. Выбирают в молекуле главную углеродную цепь. Во-первых, она должна быть самой длинной. Во-вторых, если имеются две или более одинаковые по длине цепи, то из них выбирается наиболее разветвленная, название которой составляет основу (корень). Например, в молекуле есть две цепи с одинаковым числом (7) атомов С:

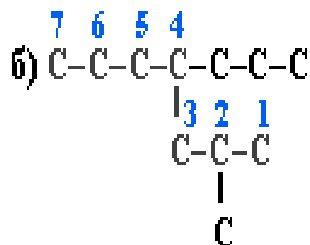


В случае (а) цепь имеет 1 заместитель, а в (б) – 2. Поэтому следует выбрать вариант (б).

2. Пронумеровать атомы углерода в главной цепи так, чтобы атомы углерода, связанные с заместителями (углеводородными радикалами), получили, возможно, меньшие номера. Поэтому нумерацию начинают с ближайшего к ответвлению конца цепи.



неправильно



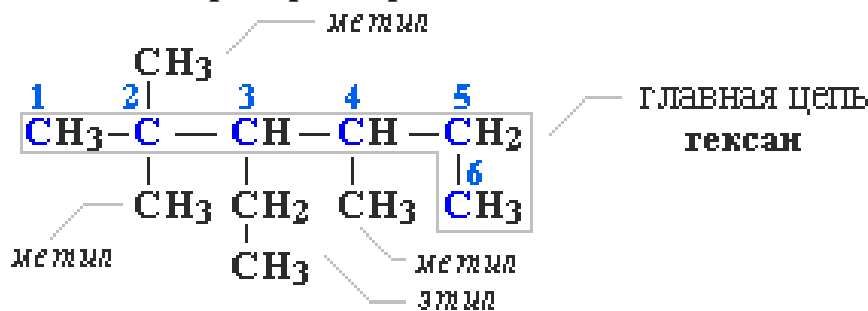
правильно

3. Разветвления называют в качестве заместителей (групп, радикалов), указав впереди цифры, обозначающие их местоположение в главной цепи. Наличие нескольких одинаковых заместителей обозначается соответственно греческими числительными: *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и т. д. , которые ставятся перед названием этих радикалов, а их положение указывают, как обычно, цифрами, причём цифры разделяют запятыми, располагая в порядке их возрастания и ставятся перед названием данных радикалов, отделяя их от него дефисом. Начинают с простейшего.

Если же одинаковые радикалы, определяющие начало нумерации, находятся на равном удалении от обоих концов цепи, но с одной стороны их имеется большее число, чем с другой, то нумерацию начинают с того конца, где число разветвлений больше.

4. Называют главную цепь углеродных атомов, т.е. соответствующий нормальный алкан.

Пример построения названия:

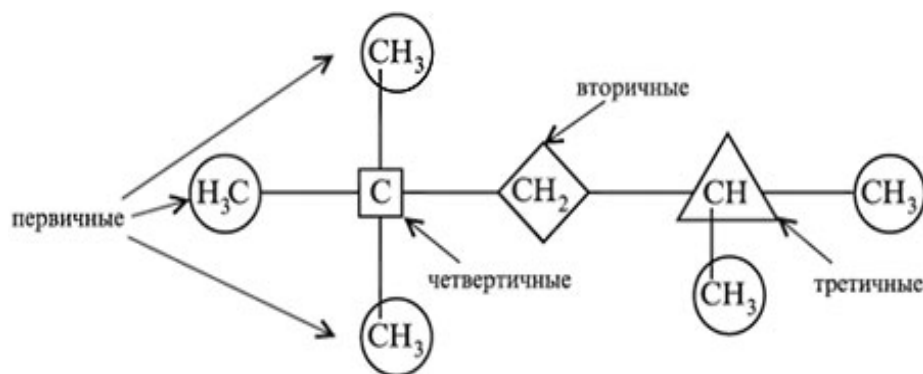


2,2,4-триметил-3-этилгексан

Пример. Составить структурные формулы всех изомеров углеводорода состава C_5H_{10} и назвать их по рациональной и систематической номенклатуре.

Формула	Название	
	по систематической номенклатуре	по рациональной номенклатуре
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	н-пентан	диэтилметан, метилпропилметан
$ \begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $	2-метилбутан	диметилэтилметан
$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $	2,2-диметилпропан	тетраметилметан

Атомы углерода различаются по местоположению в цепи. Атом углерода, стоящий в начале цепи, связан только с одним соседним атомом углерода и называется **первичным**. Атом углерода, связанный с двумя другими атомами углерода, называется **вторичным**, с тремя — **третичным** и с четырьмя — **четвертичным**. Первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода можно различать также по степени насыщенности атомов углерода атомами водорода.



Углеводороды с неразветвлённой цепью углеродных атомов, называются **нормальными**. Если цепь разветвлённая, то к названию прибавляется приставка - **изо**.

На примере трёх изомеров пентана видна неравноценность атомов углерода, которые различаются по числу углерод-углеродных связей. В примере 1 два вида атомов углерода: первичные, образующие только одну связь С-С (концевые атомы), и вторичные, образующие две связи С-С (атомы, расположенные в середине молекулы в группах CH_2). В изомере 2 появляется третичный, а в изомере 3 – четвертичный атом углерода.

3.4. Способы получения

Главными источниками алканов являются нефть и природный газ, состоящий из метана с небольшой примесью этана, пропана и бутана. Нефть представляет собой смесь органических соединений, главным образом, углеводородов различных классов. Она подвергается переработке на нефтеперерабатывающих заводах. Нефтепродукты подразделяются по температуры кипения на:

а) бензины ($40 \div 180^\circ\text{C}$) – углеводороды $\text{C}_5\text{H}_{12} \div \text{C}_{10}\text{H}_{22}$, которые затем делятся на петролейный эфир, авиационный бензин и автомобильный бензин;

б) керосины ($180 \div 270^\circ\text{C}$) – углеводороды $\text{C}_{10}\text{H}_{22} \div \text{C}_{16}\text{H}_{34}$;

в) соляровые масла ($270 \div 360^\circ\text{C}$) углеводороды $\text{C}_{16}\text{H}_{34} \div \text{C}_{20}\text{H}_{42}$, которые делятся на дизельное топливо и лёгкие смазочные масла;

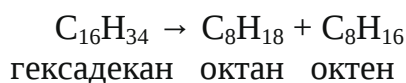
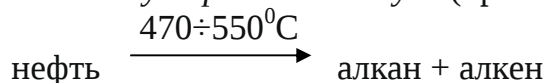
г) мазут, который составляет до 50% от исходной нефти и либо используется как топливо, либо перерабатывается на смазочные масла, вазелин, парафин.

Переработка нефти обычно включает *крекинг* (от англ. *cracking* – расщепление) – термическое разложение тяжёлых углеводородов на более мягкие и *риформинг* – каталитическую изомеризацию с целью получения изо-алканов – наиболее ценных компонентов бензина.

При сжатии бензино-воздушной смеси в цилиндрах двигателей внутренне сгорания может происходить **детонация** – взрывная реакция горения, которая ухедшает работу двигателя и приводит к его порче. Легче всего детонируют наименее устойчивые н-алканы. Способность

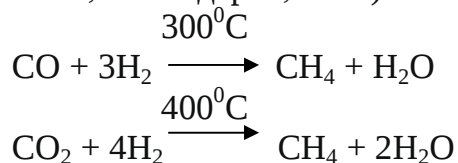
бензина к детонации характеризуется октановым числом, которое для нормального гептана принято равным нулю, а для изооктана (2,2,4 – триметилпентана) – равным 100. Чем больше октановое число бензина, тем при большей степени сжатия может работать двигатель, тем больше его мощность и к.п.д. С помощью риформинга получают бензины с октановым числом 92÷98.

- 1. Крекинг** - термическое разложение нефтепродуктов, приводящее к образованию углеводородов с меньшим числом атомов углерода в молекуле (промышленный способ):



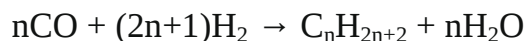
- 2. Гидрирование угля.** Гидрирование (обогащение водородом) каменного или бурого угля происходит под действием водорода только в присутствии катализатора (оксиды и сульфиды молибдена, вольфрама, никеля) и при высоких температурах 450÷470⁰С. Процесс протекает в специальных реакторах – автоклавах, выдерживающих давление до 30МПа (300 атм.). В результате получают смесь различных алканов и циклоалканов, которые используются в качестве моторного топлива.

- 3. Метод Фишера – Тропша.** Каталитическое гидрирование СО и СО₂ обычно даёт метан. В качестве катализатора используют никель (П.Сабатье, И.Сандеран, 1902):



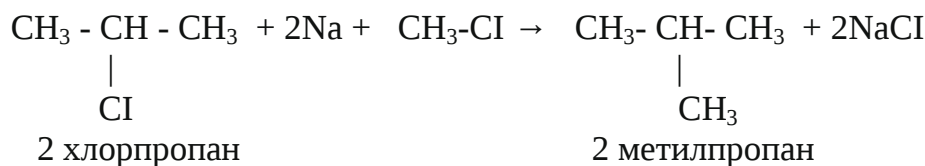
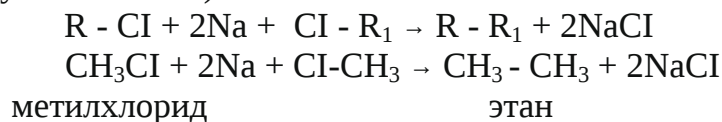
Каталитическое гидрирование СО может протекать по-разному, в зависимости от применяемого катализатора и температуры. В присутствии катализатора, содержащего кобальт или железо, при температуре 180÷300⁰С смесь **СО и Н₂** (синтез-газ) реагирует с образованием алканов.

В основном образуются алканы неразветвлённые и с небольшой молекулярной массой (Ф.Фишер, Х.Тропш, 1913-1926):



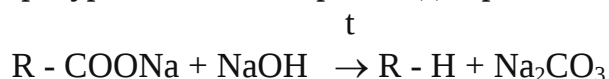
6. Лабораторные методы получения:

а) Реакция галогеналканов с натрием. При нагревании моногалогензамещенных алканов с металлическим натрием получают алканы с удвоенным числом атомов углерода - **реакция Вюрца** (1855 г. - французский химик):

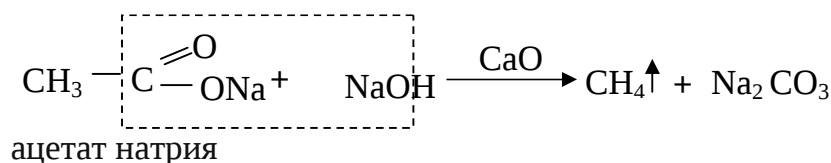


б) Декарбоксилирование карбоновых кислот:

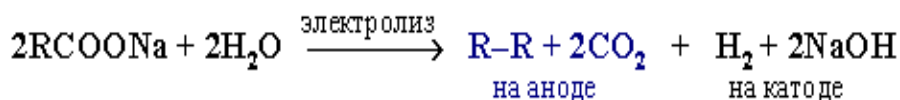
При нагревании солей карбоновых кислот в присутствии щелочей при температуре $250 \div 300^\circ C$ происходит разложение и выделяется алкан:



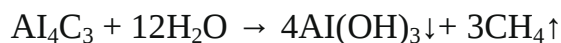
Реакция обычно используется для получения низших алканов – метана, этана.



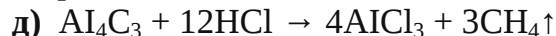
в) электролиз растворов солей карбоновых кислот. При электролизе водных растворов солей карбоновых кислот на аноде выделяется CO_2 и образуются алканы. Реакцию открыл А. Кольбе в 1849 г.



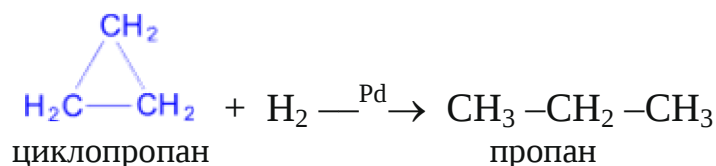
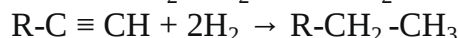
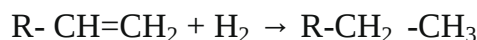
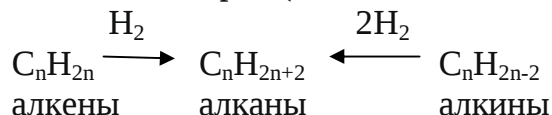
г) Реакция металлоорганических соединений с водой. Соединения, содержащие связь металл-углерод, в большинстве случаев легко реагируют с водой, образуя углеводороды. В лабораторных условиях метан часто получают **разложением карбида алюминия (бериллия) водой или кислотами:**



Карбиды кальция, стронция и бария в реакции с водой образуют ацетилен. Карбиды железа и никеля в реакции с кислотами образуют смеси углеводородов.

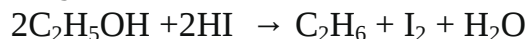
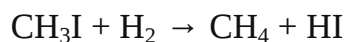


е) Гидрирование непредельных или циклических углеводородов в присутствии катализаторов (платины Pt, палладия Pd, никеля Ni)^



ж) Реакция восстановления

Ni



3.5. Свойства предельных углеводородов

Физические свойства

Алканы представляют собой бесцветные вещества. В обычных условиях первые четыре члена гомологического ряда (CH_4 ÷ C_4H_{10}) - газы с характерным запахом, нормальные алканы от пентана до гептадекана (C_5H_{12} до $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) - жидкости, а, начиная с $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ и выше – твердые парафинообразные вещества.

По мере увеличения числа атомов углерода в цепи, т.е. с ростом относительной молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления алканов повышаются и плотность их возрастает. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы. Алканы намного легче воды, в ней практически нерастворимы, так как их молекулы неполярны и не взаимодействуют с молекулами воды. Однако хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких, как бензол, тетрахлорметан и др. и сами являются хорошими растворителями.

Физические свойства некоторых алканов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Физические свойства некоторых алканов

Название	Формула	t°пл., °C	t°кип., °C	Плотность, г/см ³
Метан	CH ₄	-182,5	-161,5	0,415
Этан	C ₂ H ₆	-182,8	-88,6	0,561
Пропан	C ₃ H ₈	-187,6	-42,1	0,583
Бутан	C ₄ H ₁₀	-138,3	-0,5	0,500
Изобутан	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₃	-159,4	-11,7	0,563
Пентан	C ₅ H ₁₂	-129,7	+36,07	0,626
Изопентан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	-159,9	27,9	0,620
Изопентан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	-16,6	9,5	0,591
Гексан	C ₆ H ₁₄	-95,3	+68,7	0,660
Гептан	C ₇ H ₁₆	-90,6	+98,5	0,684
Октан	C ₈ H ₁₈	-56,8	+125,7	0,702
Нонан	C ₉ H ₂₀	-53,6	+150,8	0,718
Декан	C ₁₀ H ₂₂	-29,7	+174,0	0,730

Молекула метана представляет собой тетраэдр, в вершинах которого находятся водородные атомы. Соответствующие углы между связями являются тетраэдрическими и равны 109°28'. Четыре связи С-Н являются σ-связями, которые образуются при взаимодействии sp³-гибридных орбиталей углеродного атома и 1s-орбиталей четырёх водородных атомов.

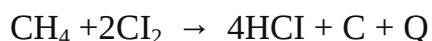
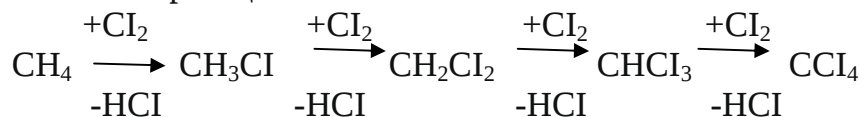
Химические свойства.

Химические свойства алканов определяются тем, что углерод в них насыщен и валентно и координационно, поэтому реакции присоединения для алканов невозможны. При обычных условиях алканы весьма инертны. На предельные углеводороды при обычных условиях не действуют даже концентрированные кислоты, едкие щелочи и сильные окислители - перманганата калия, концентрированная азотная кислота.

Химические превращения алканов могут происходить либо за счёт разрыва углеродных атомов С-С, либо за счёт отрыва атомов водорода С-Н с последующим замещением их другими атомами (галогенами) или группами, например, нитрогруппой (-NO₂). Поэтому для алканов

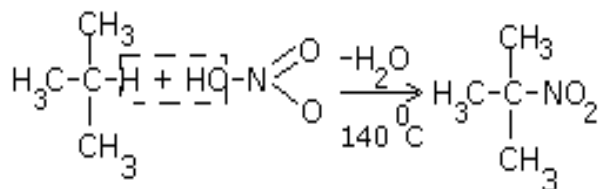
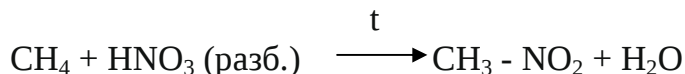
характерны реакции расщепления и замещения водородных атомов, т.е. радикальные реакции, в результате которых получаются соединения, где атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. Эти реакции протекают в жёстких условиях (высокая температура, освещение, применение катализаторов).

1. Галогенирование алканов - реакция замещения атомов водорода в молекулах алканов на галоген. Алканы очень активно взаимодействуют с фтором, реакция с хлором происходит при освещении. Взаимодействие с бромом осуществляется только при освещении и нагревании. Йод с алканами не реагирует. С хлором алканы при обычной температуре и в темноте не реагируют. Напротив, при освещении солнечным светом или ещё лучше УФ-лучами, начинается бурная реакция, иногда заканчивается взрывом. В такой реакции из метана образуются хлорированные метаны с различным числом атомов хлора. Общая схема этой реакции:



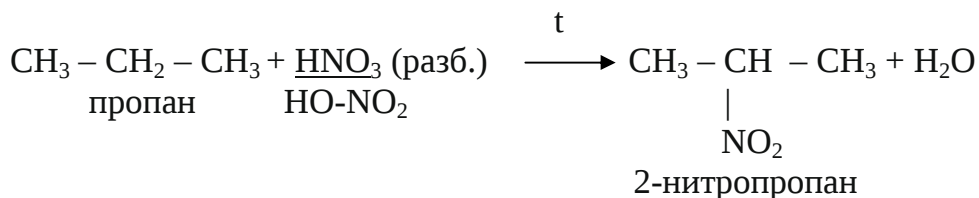
Взаимодействие со свободным фтором протекает со взрывом
 $\text{CH}_4 + 4\text{F}_2 \rightarrow \text{CF}_4 + 4\text{HF} + \text{Q}$

2. Нитрование (реакция М.И. Коновалова, 1888 г.). При действии разбавленной азотной кислоты на алканы при температуре 140⁰С и небольшом давлении протекает реакция радикального замещения, водород замещается на нитрогруппу:



2- метилпропан

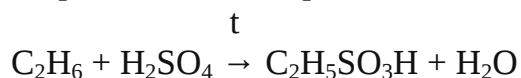
2-нитро-2-метилпропан



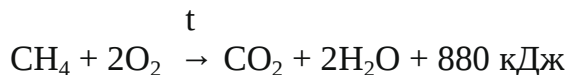
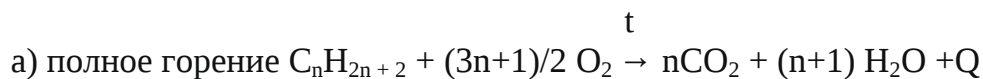
При радикальных реакциях наиболее легко замещаются атомы водорода у третичных (наименее гидрогенизированных) атомов углерода, затем у вторичных и первичных атомов углерода. Это объясняется тем, что легче всего разрывается гомолитическая связь третичного атома углерода с водородом (энергия связи 376 кДж/моль), затем — вторичного (390 кДж/моль) и только потом — первичного (415 кДж/моль).

С увеличением числа атомов углерода в результате реакции получается смесь нитросоединений.

3. Реакция сульфирования - при высоких температурах вступают в реакцию с разбавленной серной кислотой.

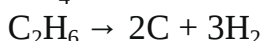
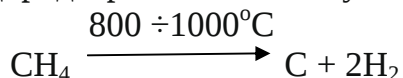


4. Реакции горения

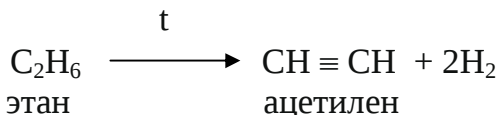
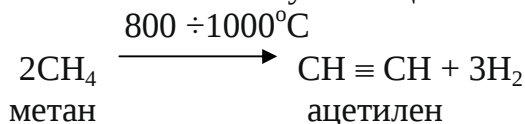


5. Реакции разложения

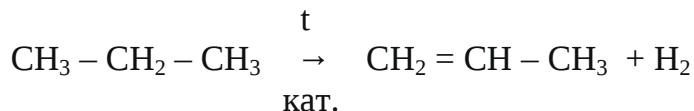
При сильном нагревании без доступа воздуха предельные углеводороды разлагаются на углерод и водород:



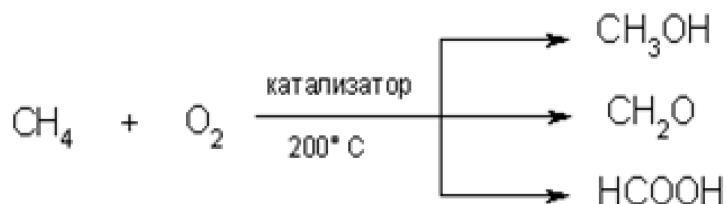
Если в процессе пиролиза промежуточно-образующиеся продукты выводить из зоны реакции (например, путём их резкого охлаждения), то из метана и этана можно получить ацетилен:



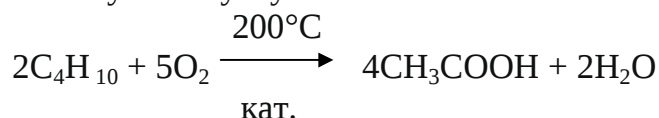
6. Дегидрирование (отщепление водорода). При пропускании алканов над катализатором (Ni, Pd, Cr₂O₃, Al₂O₃) при высокой температуре (400-600⁰С) происходит отщепление водорода и образование алкена:



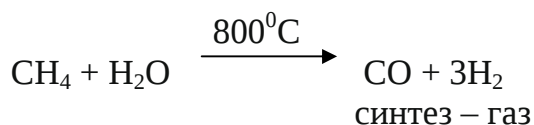
7. **Окисление.** При мягком окислении метана кислородом воздуха в зависимости от применяемого катализатора, температуры и давления можно получить различные продукты: метиловый спирт, формальдегид, муравьиную кислоту:



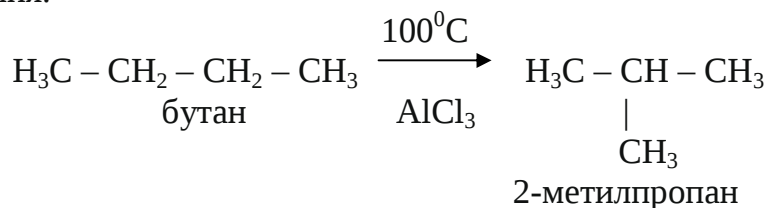
Окисление бутана кислородом воздуха – один из промышленных способов получения уксусной кислоты:



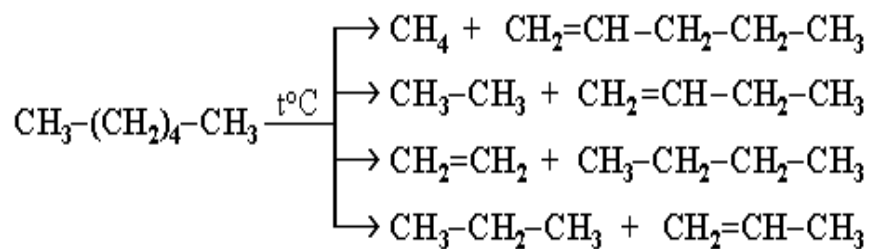
8. Конверсия метана



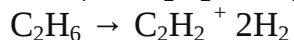
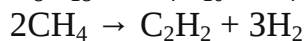
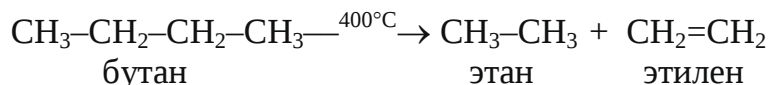
9. **Изомеризация.** Нормальные алканы при определённых условиях (под влиянием катализаторов при нагревании) подвергаются изомеризации - перестройке углеродного скелета с образованием алканов разветвленного строения.



10. **Крекинг.** При высокой температуре (до $450 \div 550^\circ \text{C}$) в присутствии катализаторов происходит так называемый крекинг – процесс (от англ. crack – расщеплять), при котором происходит гомолитический разрыв углерод-углеродных связей с образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов с более короткими цепями. При крекинге высших алканов образуется смесь алканов и алкенов с меньшей, чем у исходного алкана, молекулярной массой.



В общем виде этот процесс можно выразить схемой:



Эти реакции имеют большое промышленное значение. Таким путем высококипящие фракции нефти (мазут) превращают в бензин, керосин и другие ценные продукты. При повышении температуры до $550\div 650^\circ\text{C}$ происходит более глубокое расщепление – так называемый пиролиз.

Отдельный представитель - метан – бесцветный газ без запаха, легче воздуха, мало растворим в воде (около 0,033 г в 100 г воды при 20°C). Метан широко распространен в природе. Он является главной составной частью многих горючих газов как природных (90-98%), так и искусственных, выделяющихся при сухой перегонке дерева, торфа, каменного угля, а также при крекинге нефти. Природные газы, особенно попутные газы нефтяных месторождений, помимо метана содержат этан, пропан, бутан и пентан. Метан выделяется со дна болот и из каменноугольных пластов в рудниках, где он образуется при медленном разложении растительных остатков без доступа воздуха. Поэтому метан часто называют *болотным газом* или *рудничным газом*.

3.6. Применение

Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека.

- Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива.

- Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей.

- Вазелиновое масло (смесь жидких углеводородов с числом атомов углерода до 15) - прозрачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, парфюмерии и косметике.

- Вазелин (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов до 25) применяется для приготовления мазей, используемых в медицине.

- Парафин (смесь твердых алканов $C_{19} \div C_{35}$) - белая твердая масса без запаха и вкуса ($t_{пл} = 50 \div 70^{\circ}C$) - применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т.д.

- Нормальные предельные углеводороды средней молекулярной массы используются как питательный субстрат в микробиологическом синтезе белка из нефти.

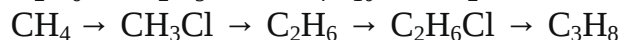
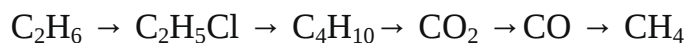
Большое практическое значение имеют и хлорпроизводные метана: хлорметан CH_3Cl - газ, который легко сжижается и последующем испарении поглощает большое количество теплоты, поэтому применяется в холодильных установках.

Дихлорметан - CH_2Cl_2 , трихлорметан- хлороформ $CHCl_3$ - жидкости, которые используются в качестве растворителей. Хлороформ хорошо растворяет каучук, смолы, некоторые эфиры целлюлозы и др. Обладает наркотическим действием, долгое время применялся в медицине для наркоза, йодоформ - жёлтый порошок, применяется в медицине для ускорения заживления открытых ран, тетрахлорметан - CCl_4 - бесцветная жидкость, температура кипения $76,5^{\circ}C$. Негорюч. Водой гидролизуется с выделением соляной кислоты. Хорошо растворяет смолы, битумы, жиры, этилцеллюлозу, каучук и другие органические вещества. Образует тяжёлые пары, которые изолируют горячий предмет от доступа кислорода воздуха, поэтому применяется для тушения пожаров.

Средние члены гомологического ряда ($C_7H_{16} \div C_{17}H_{36}$) применяются как растворители и моторное топливо. Высшие алканы - для производства высших жирных кислот, мыла, смазочных масел и др.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

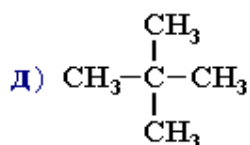
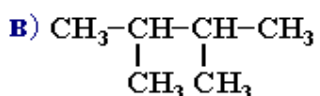
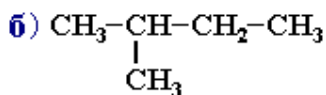
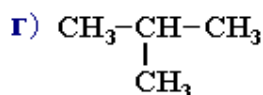
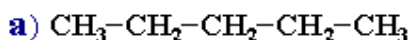
- Какие органические соединения относятся к классу углеводов?
- Какие углеводороды называются предельными?
- Что такое гомологический ряд и гомологическая разность?
- Виды изомерии для алканов?
- Что называется радикалами?
- Почему предельные углеводороды называются:
а) насыщенными; б) алканами; в) парафинами?
- Каковы способы получения и химические свойства алканов?
- Напишите структурные формулы соединений по их названиям:
2-метилпентан; 2,5,6-триметиллоктан; 3,3-диметилгексан; 2,4-диметил-4-этилоктан, 2-метил-4-этилгексан; 2-метил-4,4-диэтилоктана; 2,2,3-триметилбутана.
- Напишите структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре следующие парафины:
а) триметиэтилметан; б) диметилдиэтилметан; в) метил первичный изобутилметан; г) метил диизопропилметан
- При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



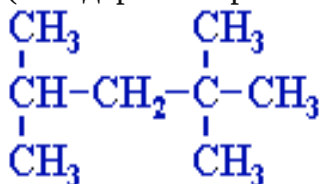
- Алкан имеет плотность паров по воздуху 4,414. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода.
- Горение метана происходит с выделением тепла $Q=878$ кДж. Какое количество теплоты выделится при сгорании 4,48 л (н.у.) метана?
- Алкан имеет плотность паров по воздуху 4,414. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода.
- Выведите формулу вещества, содержащего углерод (массовая доля 81,8%) и водород (18,2%).
- Напишите структурные формулы всех возможных изомеров гексана, гептана и назовите каждый изомер по рациональной и систематической номенклатуре.
- Какой объём метана выделится при гидролизе карбида алюминия массой 72 г?
- Напишите формулы радикалов метила, этила, бутила, амила
- Укажите, какое число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода имеется в изомерах пентана.
- Какова масса 1 л пентана при нормальных условиях?
- Вычислите плотность этана по воздуху и водороду.

ТЕСТЫ К 3 ГЛАВЕ

1. Кто разработал теорию строения органических соединений?
 А) Ф. А. Кекуле В) А. М. Бутлеров
 С) М. В. Ломоносов Д) С. В. Лебедев
2. Какой учёный путём восстановления нитробензола получил анилин?
 А) Я. Берцелиус В) Ф. Вёлер
 С) Н. Н. Зинин Д) С. В. Лебедев
3. Кто впервые получил уксусную кислоту?
 А) С. В. Лебедев В) Ф. Вёлер
 С) А. В. Кольбе Д) А. М. Бутлеров
4. Кто впервые получил мочевины?
 А) Я. Берцелиус В) Ф. Вёлер
 С) М. В. Ломоносов Д) А. М. Бутлеров
5. Какие соединения относятся к гомологическому ряду метана:
 1) C_2H_4 2) C_3H_8 3) C_4H_{10} 4) C_5H_{12} 5) C_7H_{14} ?
 А) 1,3,4 В) 2,4,5 С) 2,3,4 Д) 4,5
6. Какие из представленных соединений являются структурными изомерами?

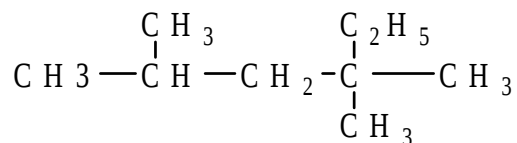


- А) а, в, г В) б, г, д С) б, в, г Д) а, б, д
7. Среди продуктов хлорирования метана нельзя обнаружить
 А) CH_2Cl_2 В) C_2H_6 С) CH_3Cl Д) CCl_4
 8. Назовите по систематической номенклатуре "изооктан" (стандарт моторного топлива с октановым числом 100):



- А) 1,1,3,3-тетраметилбутан
 В) 2,2,4-метилпентан
 С) 2,4,4-триметилпентан
 Д) 2,2,4-триметилпентан

9. Алкан со структурной формулой



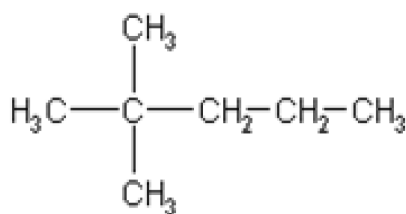
по правилам заместительной номенклатуры IUPAC называется:

- A) 2,4-диметил-4-этилпентан
 - B) 3,3,5-триметилгексан
 - C) 2,4,4-триметилгексан
 - D) диметилэтилизобутилметан
10. **Метан не может быть получен в результате реакции**
- A) $\text{CH}_3\text{COONa(тв.)} + \text{NaOH(тв.)} \rightarrow$
 - B) $\text{Al}_4\text{C}_3\text{(тв.)} + \text{H}_2\text{O(ж)} \rightarrow$
 - C) $\text{CaC}_2\text{(тв.)} + \text{H}_2\text{O(ж)} \rightarrow$
 - D) $\text{C(тв.)} + \text{H}_2\text{(г)} \rightarrow$
11. **При взаимодействии карбида какого металла с водой образуется метан?**
- A) алюминий
 - B) магний
 - C) кальций
 - D) барий
12. **Каков вид изомерии между соединениями: 2-метилбутан, пентан и 2,2-диметилпропан?**
- A) изомерия цепи
 - B) изомерия положения двойной связи
 - C) изомерия положения функциональной группы
 - D) пространственная изомерия
13. **Какова структурная формула газа, являющегося предельным углеводородом, если масса 5,6 л его (при н.у.) составляет 11 г?**
- A) C_4H_{10}
 - B) C_2H_6
 - C) C_3H_8
 - D) C_5H_{12}
14. **Среди перечисленных реакций найти реакцию Вюрца.**
- A) $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{CuO} \rightarrow$
 - B) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3 + 2\text{Na} \rightarrow$
 - D)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
15. **Сумма коэффициентов в уравнении реакции полного сгорания пропана равна**
- A) 10
 - B) 12
 - C) 13
 - D) 26

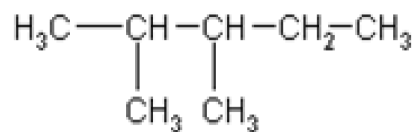
Примеры решения задач.

Задача 1. Напишите структурные формулы всех алканов с пятью атомами углерода в главной цепи, плотность паров которых по водороду равна 50. Назовите их по систематической номенклатуре.

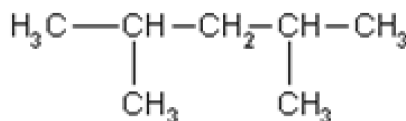
Решение. Молярная масса алканов равна: $M(C_nH_{2n+2}) = 2 \cdot 50 = 100$ г/моль, откуда $n=7$. Из 7 атомов углерода 5 составляют главную цепь, а два входят в состав заместителей: двух групп $-CH_3$ или одной группы $-C_2H_5$. Две группы $-CH_3$ могут находиться в следующих положениях при главной цепи: 2,2-; 2,3-; 2,4-; 3,3-.



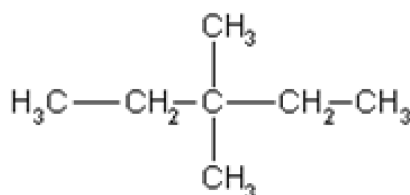
2.2-диметилпентан



2.3-диметилпентан

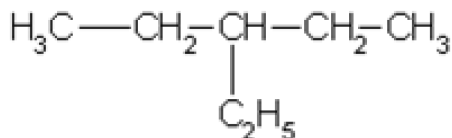


2.4-диметилпентан



3.3-диметилпентан

Одна группа $-C_2H_5$ может находиться только в положении 3. В противных случаях она войдет в состав главной цепи, и длина последней будет превышать пять атомов углерода:

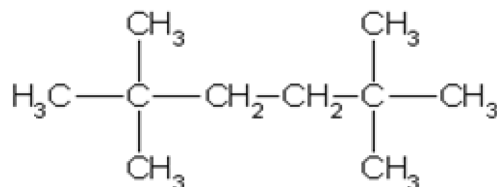


3-этилпентан

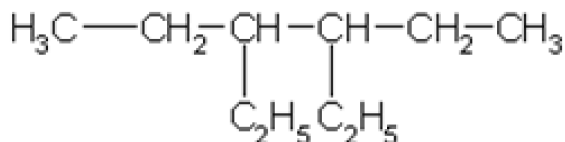
Ответ. 5 изомеров состава C_7H_{16} .

Задача 2. Напишите структурную формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Напишите формулу его изомера, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только этильные радикалы.

Решение. Структурная формула 2,2,5,5-тетраметилгексана:



В качестве изомера с этильными радикалами можно взять углеводород, имеющий 6 атомов углерода в главной цепи и два этильных заместителя в положениях 3 и 4, т.е. 3,4-диэтилгексан:



Задача 3. Углеводород имеет элементный состав: 82,76% углерода и 17,24% водорода (по массе). При хлорировании (радикальном) углеводород образует два изомерных монохлорида - первичный и третичный. Определите строение исходного углеводорода.

Решение. Пусть формула углеводорода - C_xH_y ($M = 12x + y$).

Массовая доля водорода в одном моле этого вещества равна:

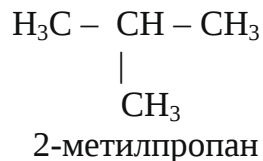
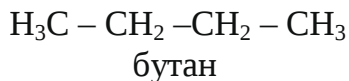
$$\omega(\text{H}) = y/(12x+y) = 0,1724$$

откуда, $y = 2,5x$.

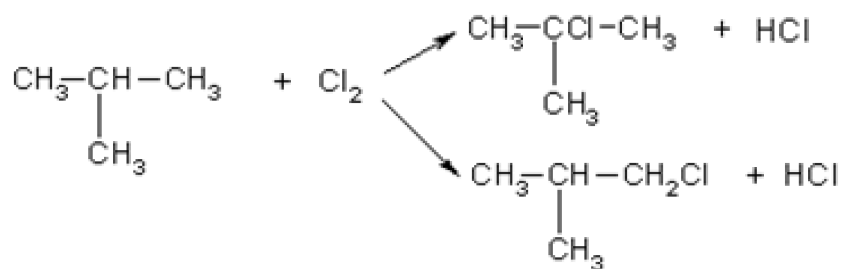
Это означает, что простейшая формула углеводорода C_2H_6 .

Ей соответствует истинная формула C_4H_{10} .

Существует два углеводорода состава C_4H_{10} :



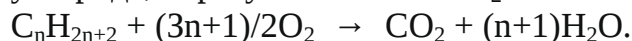
Третичные атомы углерода есть только в одном из этих двух изомеров, в 2-метилпропане, поэтому только 2-метилпропан при хлорировании может образовать третичный алкилхлорид:



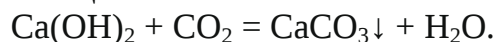
Ответ. 2-метилпропан.

Задача 4. Газ, образующийся при полном сгорании 0,1 моль предельного углеводорода, пропустили через избыток известковой воды, при этом выпало 60 г осадка. Определите молекулярную формулу и строение предельного углеводорода, если известно, что он содержит один четвертичный атом углерода.

Решение. При сгорании одного моля углеводорода, содержащего n атомов углерода, образуется n моль CO_2 :



При пропускании CO_2 через известковую воду образуется карбонат кальция:

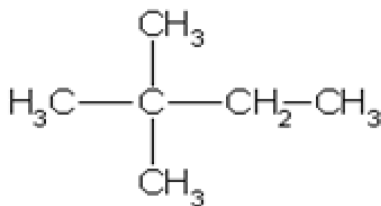


$$\nu(\text{CaCO}_3) = 60/100 = 0,6 \text{ моль} = \nu(\text{CO}_2).$$

При сгорании 0,1 моль $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ выделилось 0,6 моль CO_2 , следовательно, $n=6$.

Молекулярная формула углеводорода - C_6H_{14} .

Из пяти углеводородов состава C_6H_{14} четвертичный атом углерода есть только в 2,2-диметилбутане:



Ответ. C_6H_{14} - 2,2-диметилбутан.

Задача 5. При прокаливании смеси массой 49г, состоящей из ацетата калия и избытка гидроксида калия, выделился газ, прореагировавший при освещении с парами брома. В результате последней реакции образовалось 25,3 г трибромметана. Выход трибромметана составил 50% от теоретического. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. При прокаливании исходной смеси происходит реакция:



Выделяющийся метан реагирует при освещении с парами брома:



$M(\text{CHBr}_3) = 253$ г/моль, $M(\text{CH}_3\text{COOK}) = 98$ г/моль.

Трибромметана образовалось $25,3/253 = 0,1$ моль. С учетом 50%-ного выхода в реакцию бромирования вступило $0,1/0,5 = 0,2$ моль метана. Следовательно, в первую реакцию вступило 0,2 моль CH_3COOK (KOH - в избытке) массой $0,2 \cdot 98 = 19,6$ г. Массовая доля ацетата калия в исходной смеси равна: $\omega(\text{CH}_3\text{COOK}) = 19,6/49 = 0,4$, или 40%.

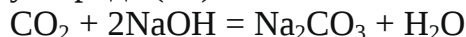
Тогда массовая доля KOH равна 0,6 или 60%.

Ответ. 40% CH_3COOK , 60% KOH.

Задача 6. При пропускании 11,2 л смеси метана, оксида углерода (IV) и оксида углерода (II) через раствор гидроксида натрия, взятый в избытке, объем исходной смеси уменьшился на 4,48 л (н.у.). Для полного сгорания оставшейся смеси потребовалось 6,72 л (н.у.) кислорода. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

Решение.

При пропускании смеси через раствор щелочи поглощается только оксид углерода (IV):



Объем поглощенного CO_2 составляет 4,48 л. Следовательно,

$n(\text{CO}_2) = 4,48/22,4 = 0,2$ моль. После поглощения CO_2 объем смеси составил $11,2 - 4,48 = 6,72$ л, что соответствует 0,3 моль. Оставшиеся газы сгорают по уравнениям: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$.

Пусть в смеси было x моль CH_4 и y моль CO, тогда на сгорание CH_4 израсходовано $2x$ моль O_2 , а на сгорание CO — $y/2$ моль O_2 ; Всего израсходовано $6,72/22,4 = 0,3$ моль O_2 . Имеем систему:

$$x + y = 0,32$$

$$2x + y/2 = 0,3$$

Отсюда $x = 0,1$, $y = 0,2$. Значит, в исходной смеси было 0,1 моль CH_4 (2,24 л, или 20%), 0,2 моль CO (4,48 л. или 40%) и 0,2 моль CO_2 (4,48 л или 40%).

Ответ. 20% CH_4 , 40% CO, 40% CO_2

Глава 4. Циклоалканы

4.1. Изомерия и номенклатура

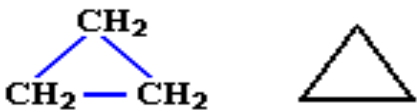
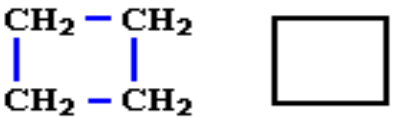
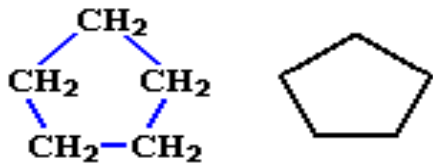
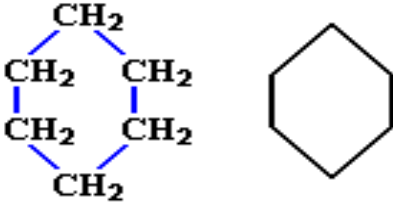
В отличие от предельных углеводородов, характеризующихся наличием открытых углеродных цепей, существуют углеводороды с замкнутыми цепями (циклами). По своим свойствам они напоминают обычные предельные углеводороды алканы (парафины), отсюда и произошло их название - **циклоалканы** (циклопарафины, нафтенy). Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n} ($n \geq 3$), то есть циклоалканы изомерны этиленовым углеводородам.

Атомы углерода в циклоалканах, как и в алканах, находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и все их валентности полностью насыщены.

Структурные формулы циклоалканов обычно изображаются сокращенно в виде правильных многоугольников с числом углов, соответствующих числу атомов углерода в цикле.

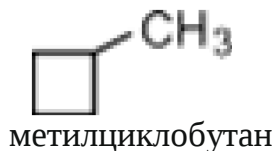
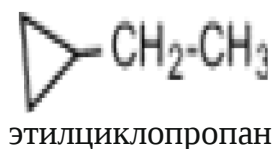
Структурные формулы циклоалканов обычно записывают в сокращенном виде, используя геометрическую форму цикла и опуская символы атомов углерода и водорода.

Циклоалканы $C_3 - C_6$

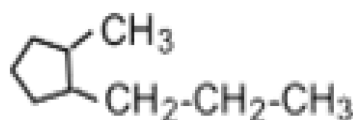
Структурные формулы	Название
	циклопропан
	циклобутан
	циклопентан
	циклогексан

Для циклопарафинов, начиная с C_4H_8 , характерны некоторые виды структурной изомерии, связанные:

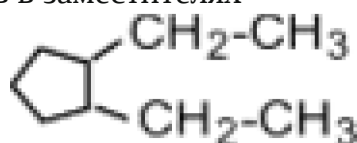
а) с числом углеродных атомов в кольце, например,



в) с числом углеродных атомов в заместителях



1 метил 2 пропил циклопентан

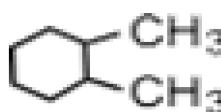


1,2-диэтилциклопентан

с) с взаимным расположением заместителей в кольце

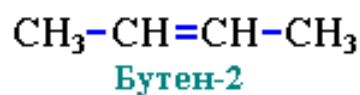
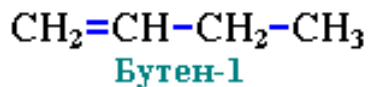
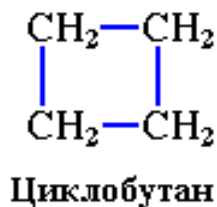


1,1 диметил циклогексан



1,2 диметилциклогексан

Для циклоалканов характерна также межклассовая изомерия с алкенами.



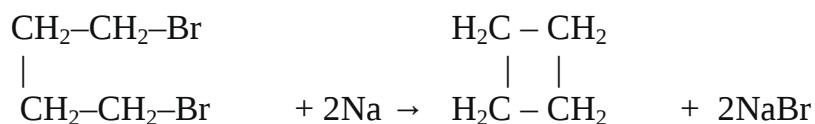
При наличии двух заместителей в кольце у разных углеродных атомов возможна геометрическая цис- транс-изомерия, начиная с C_5H_{10} , и оптическая изомерия.

4.2. Способы получения

1. Циклоалканы содержатся в значительных количествах в нефтях некоторых месторождений (отсюда произошло одно из названий - **нафтенy**). При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы C₅-C₇.

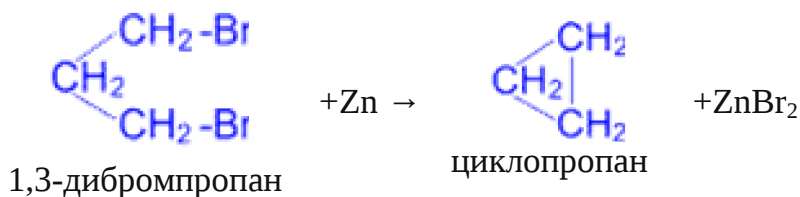
2. Циклизация дигалогенопроизводных углеводородов:

а) при действии активных металлов на дигалогенопроизводные предельных углеводородов цепь углеродных атомов замыкается, приводя к циклоалкану (Г. Густавсон):

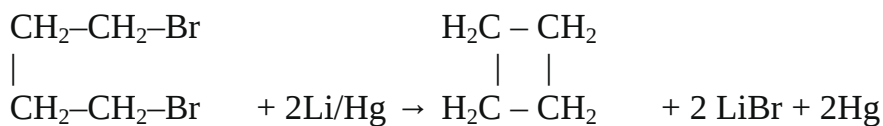


1,4-дибромбутан

циклобутан



б) при действии амальгамы лития на 1,4-дибромбутан образуется циклобутан

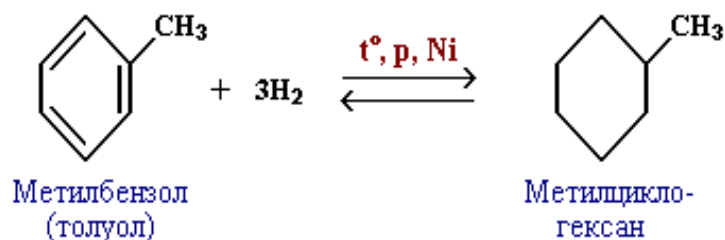
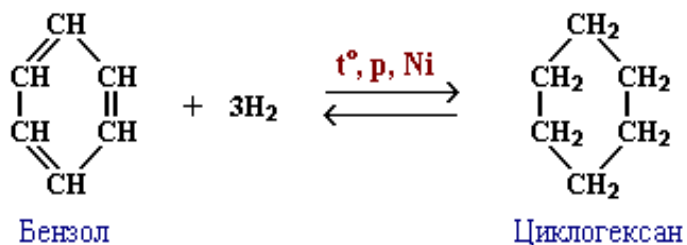


1,4-дибромбутан

циклобутан

3. Каталитическое гидрирование ароматических углеводородов – образуются циклогексан или его производные:

Гидрирование бензола и его гомологов



4.3. Физические свойства

Первые два представителя, циклопропан и циклобутан, при нормальных условиях - газы, следующие три – жидкости, высшие – твёрдые вещества. Циклоалканы имеют более высокие температуры плавления, кипения и большую плотность, чем соответствующие алканы. При одинаковом составе температура кипения циклопарафина тем выше, чем больше размер цикла. Циклоалканы в воде практически не растворяются, однако, растворяются в органических растворителях. Физические свойства некоторых циклоалканов представлены в табл.6.

Таблица 6.

Физические свойства некоторых циклоалканов

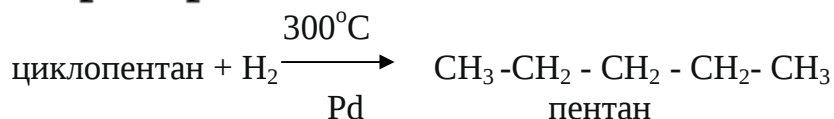
Соединение	$t^\circ_{\text{пл.}},$ $^\circ\text{C}$	$t^\circ_{\text{кип.}},$ $^\circ\text{C}$	Плотность г/см^3
Циклопропан	-126,9	-33	0,688
Метилциклопропан	-177,2	0,7	0,6912
Циклобутан	- 80	13	0,7038
Метилциклобутан	-149,3	36,8	0,6931
Циклопентан	- 94,4	49,3	0,7460
Метилциклопентан	-142,2	71,9	0,7488
Циклогексан	6,5	80,7	0,7781

4.4. Химические свойства

Химические свойства циклопарафинов зависят от числа атомов углерода, составляющих цикл. Низшие циклоалканы (циклопропан и циклобутан) ведут себя как ненасыщенные углеводороды, они способны вступать в реакции присоединения. Циклоалканы с большим количеством углеродных атомов в цикле ведут себя как алканы, для них характерны реакции замещения.

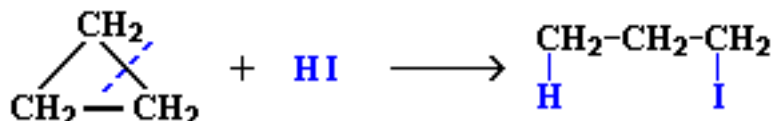
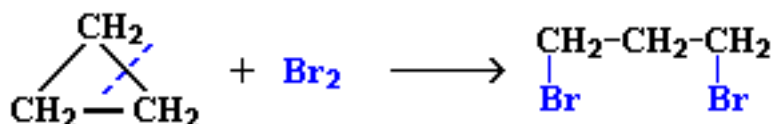
1. Гидрирование (при повышенной температуре)

При каталитическом гидрировании малые (трёх- четырёх- и пятичленные) циклы легко разрываются с образованием алканов.



Как видно, пятичленный цикл разрывается только при высоких температурах.

2. Галогенирование и гидрогалогенирование.

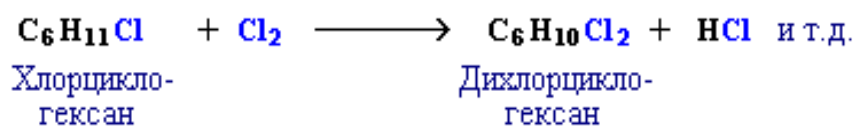
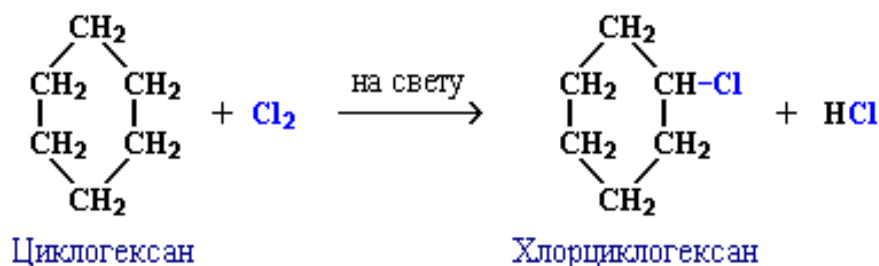


Трёхчленный цикл при галогенировании разрывается, присоединяя атомы галогена

Циклопарафины с пяти- и шестичленными циклами вступают при галогенировании в обычные для парафинов реакции замещения

Реакция осуществляется в соответствии с правилом Марковниковым. Другие циклопарафины с галогеноводородами не реагируют.

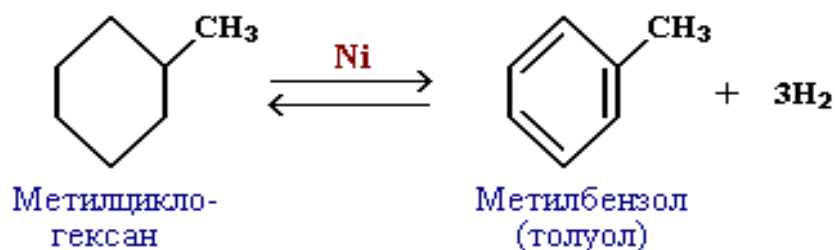
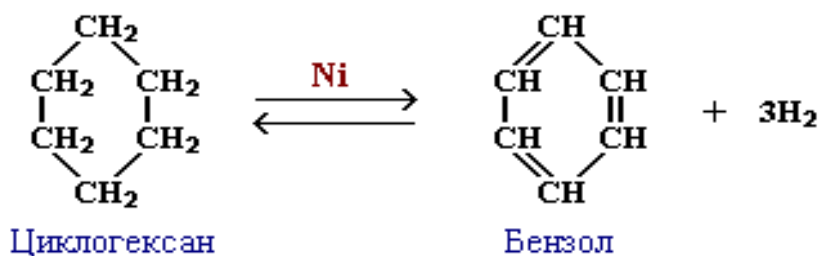
Хлорирование циклогексана



Реакция идет по цепному радикальному механизму (подобно замещению в алканах).

3. **Дегидрирование.** Соединения с шестичленными циклами при нагревании с катализаторами дегидрируются с образованием ароматических углеводородов.

Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных



4. Окисление.

Несмотря на устойчивость циклопарафинов к окислителям в обычных условиях, при нагревании сильные окислители превращают их в двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов. При действии сильных окислителей (например, 50%-ной азотной кислоты) на циклогексан в присутствии катализатора образуется адипиновая (гександиовая) кислота:

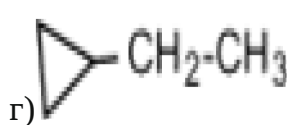
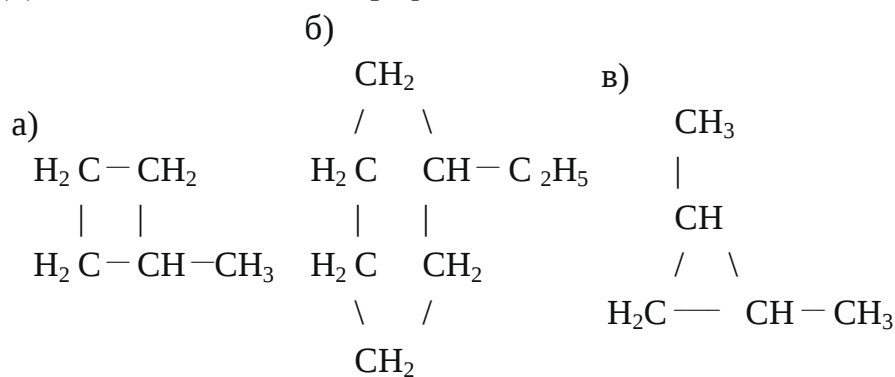


4.5. Применение

Наибольшее практическое значение имеют циклогексан, этилциклогексан. Циклогексан используется для получения циклогексанола, циклогексанона, адипиновой кислоты, капролактама, а также в качестве растворителя. Циклопропан используется в медицинской практике в качестве ингаляционного анестезирующего средства.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

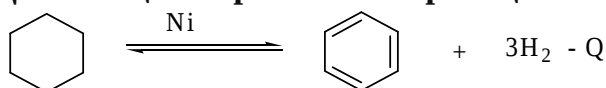
- Какие углеводороды относятся к циклопарафинам?
- Сколько различных циклопарафинов соответствует составу C_5H_{10} ?
- Какая изомерия характерна для циклопарафинов?
- Каковы способы получения циклоалканов?
- Химические свойства циклопарафинов
- Плотность паров циклоалкана по водороду равна 42. Определите молекулярную формулу вещества и назовите его.
- Напишите возможные изомеры циклопентана и назовите их.
- Углеводород циклического строения имеет плотность паров по воздуху 1,931. Содержание углерода 85,7%. Определите молекулярную формулу.
- Какой циклопарафин можно получить при взаимодействии цинка с 1,3-дибромбутаном? Напишите уравнение реакции.
- Составьте уравнение реакции полного сгорания циклопентана.
- Составьте структурные формулы двух гомологов и двух изомеров циклогексана и назовите их.
- При сгорании циклоалкана массой 7 г образуется оксид углерода (IV) массой 22 г. Какой объём кислорода, измеренный при н.у., расходуется при этом?
- Дайте названия циклопарафинам:



- Сколько литров кислорода потребуется для полного сжигания 8,4 г циклогексана?
- Получите из соответствующих ациклических дигалогенопроизводных: а) метилциклопропан; б) 1,2-диметилциклобутан.

ТЕСТЫ К 4 ГЛАВЕ

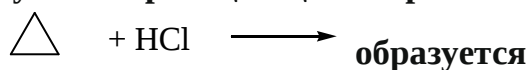
1. Состав циклоалканов отражает общая формула:
 А) C_nH_{2n-2} ; В) C_nH_{2n+2} ; С) C_nH_{2n} ; D) C_nH_{2n-6}
2. Сколько структурных изомеров циклоалканов соответствует молекулярной формуле C_5H_{10} ?
 А) три
 В) четыре
 С) пять
 D) шесть
3. Сколько пространственных изомеров имеет 1,2-диметилциклопропан?
 А) четыре
 В) три
 С) два
 D) пространственных изомеров нет
4. С какими реагентами взаимодействует циклопропан?
 1. $Br_2, h\nu$; 2. Br_2 (вода); 3. HCl ; 4. $KMnO_4$ (водн. р-р).
 А) 1 В) 3,4 С) 2,3,4 D) 1,2,3
5. Какие соединения образуются при действии металлического натрия на 1,4-дихлорпентан?
 А) циклопентан
 В) метилциклобутан
 С) этилциклопропан
 D) метилциклобутан
6. Наиболее полное и точное определение циклоалканов.
 Циклоалканы – это
 А) циклические углеводороды с разным числом атомов углерода в цикле
 В) циклические углеводороды с атомами углерода, находящихся в sp^2 -гибридном состоянии
 С) метиленовые углеводороды
 D) углеводороды, состав которых соответствует общей формуле C_nH_{2n}
7. Сколько литров кислорода потребуется для полного сжигания 8,4 г циклогексана?
 А) 22,4 В) 2,24 С) 20,16 D) 201,6
8. Сколько объемов кислорода расходуется на полное сгорание одного объема циклопропана?
 А) 1,5 В) 3 С) 4,5 D) 2
9. Для смещения равновесия реакции в сторону продуктов



необходимо:

- A) использовать более активный катализатор – платину
- B) понизить температуру
- C) понизить давление
- D) повысить давление

10. В результате реакции циклопропана с хлороводородом



- A) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$
- B) $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Cl}_2$
- C) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

D) вещества не взаимодействуют

11. Почему циклопропан и циклопентан имеют разные химические свойства?

- A) имеют разные агрегатные состояния
- B) свойства разные, так как устойчивость цикла разная
- C) имеют разную плотность
- D) метиленовые группы разные по свойствам

12. Какие реакции характерны для циклопарафинов?

- A) поликонденсация, гидратация, гидрогенизация
- B) гидрогенизация, дегидрирование, галогенирование
- C) этерификация, поликонденсации, окисление
- D) полимеризация, поликонденсация

13. Какое соединение при взаимодействии с цинком образует изопропилциклопропан?

- A) 1,3-дибром-4 метилпентан
- B) 1,3,-дибромгексан
- C) 1,3- дибром-2 метил пентан
- D) 1,3 –дибром – 3 метилпентан

14. Укажите вещество, которое превращается в 1,3-дихлорпропан при его галогенировании?

- A) пропан
- B) пропилен
- C) метилциклопропан
- D) 2 хлорпропан

15. Определите объём кислорода, принявшего участие при образовании 22 г CO_2 из 7 г циклоалкана

- A) 16,8 л B) 15,2 л C) 14,8 л D) 13,8 л

Глава 5. Непредельные углеводороды (алкены, алкадиены, алкины)

5.1. Алкены

Непредельными углеводородами называют углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные между собой двойной или тройной связями. Их также называют ненасыщенными, так как их молекулы имеют меньшее число атомов водорода, чем насыщенные.

Непредельные углеводороды делятся на три группы:

1. Углеводороды с двойной связью (алкены).
2. Углеводороды с тройной связью (алкины).
3. Углеводороды с двумя двойными связями (алкадиены).

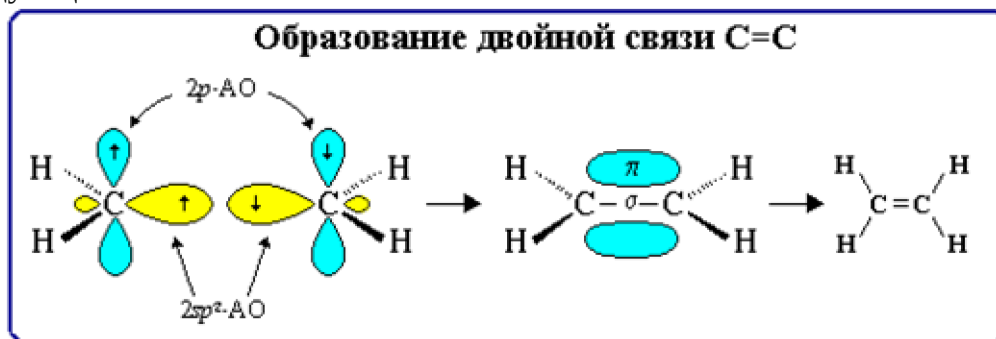
Алкены (этиленовые углеводороды или олефины) - непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат двойную связь. Общая формула алкенов - C_nH_{2n} .

Строение двойной связи $>C=C<$

Двойная связь является сочетанием одной σ и одной π -связей (хотя она изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность). Она менее прочная, поэтому легко разрывается при химических реакциях.

σ -Связь возникает при осевом перекрывании sp^2 -гибридных орбиталей, а π - связь – при боковом перекрывании p - орбиталей соседних sp^2 -гибридизованных атомов углерода. В образовании такой связи участвуют атомы углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии. Каждый из них имеет по три $2sp^2$ -гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом 120° , и одну негибридизованную $2p$ -орбиталь, расположенную под углом 90° к плоскости гибридных атомных орбиталей АО.

Образование связей в молекуле этилена можно изобразить следующей схемой:



В молекуле пропилена $CH_2=CH-CH_3$ в одной плоскости лежат 6 атомов: два sp^2 -атома углерода и четыре связанных с ними атома (3 атома

Н и атом С группы $-\text{CH}_3$). Вне этой плоскости находятся атомы водорода в метильной группе CH_3 , имеющей тетраэдрическое строение, т.к. этот атом углерода sp^3 -гибридизован. Аналогичное строение имеют другие алкены.

5.1.1. Номенклатура и изомерия алкенов

Простейший непредельный углеводород этилен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ является «родоначальником» гомологического ряда алкенов, который можно вывести аналогично ряду предельных углеводородов путём замены одного из атомов водорода в молекуле этилена на метильный радикал.

Названия олефиновых углеводородов по рациональной номенклатуре обычно производятся от названий соответствующих предельных углеводородов путём замены окончания **-ан** на **-илен** (общее название). В некоторых случаях по рациональной номенклатуре производят названия олефинов, рассматривая их как этилен, у которого один или несколько водородов замещены на другие атомы или радикалы. Атомы углерода обозначают буквами α и β , за основу принимают этилен (два атома углерода, соединённые между собой двойной связью), остальные валентности, занятые заместителями, называются в порядке их усложнения.

Так, этилен $\overset{\alpha}{\text{CH}_2}=\overset{\beta}{\text{CH}_2}$, пропилен можно назвать $\overset{\alpha}{\text{CH}_2}=\overset{\beta}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

β -метилэтиленом, а амилен $\text{CH}_3-\overset{\alpha}{\text{CH}}=\overset{\beta}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ α -метил β -этилэтиленом и т.д.

По систематической номенклатуре названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путём замены суффикса **-ан** на **-ен** (ен - означает двойную связь).

2 атома углерода → этан → **этен**, 3 атома углерода → пропан → **пропен** и т.д. При этом:

1. Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь (т.е. она может быть не самой длинной).

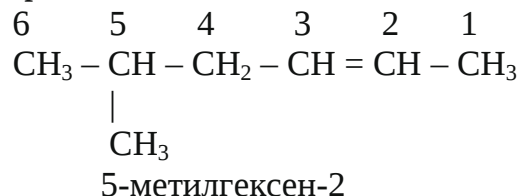
2. Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса – ен.

2. Цифрами указывают номера углеродных атомов, от которых отходят заместители и называют их.

3. В конце называется углеводород, который пронумеровали.

4. Цифрой указывают номер углеродного атома, от которого отходит двойная связь.

Например:



Углеводородные радикалы, образованные из алкенов, получают суффикс *-енил*: бутенил-2 $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-}$ и т.д. Нумерация в радикале начинается от углеродного атома, имеющего свободную валентность. Однако, для простейших алкенильных радикалов вместо систематических названий разрешается использовать тривиальные:

Радикал этилена - **винил** или этенил $\text{CH}_2=\text{CH-}$

Радикал пропилена - **аллил** или пропенил-2 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$

Например, $\text{CH}_2 = \text{CH-Cl}$ винилхлорид.

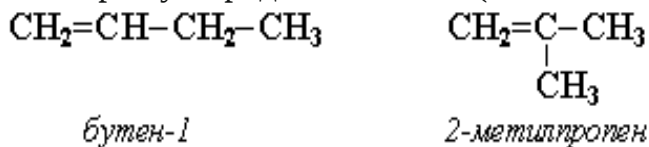
Изомерия у алкенов начинается с третьего члена гомологического ряда, но число изомеров значительно больше, чем у алканов, так как наряду со структурной изомерией углеродного скелета для алкенов характерны, во-первых, другие разновидности структурной изомерии - **изомерия положения кратной (двойной) связи и межклассовая изомерия**.

Во-вторых, в ряду алкенов проявляется **пространственная изомерия**, связанная с различным положением заместителей относительно двойной связи, вокруг которой невозможно внутримолекулярное вращение.

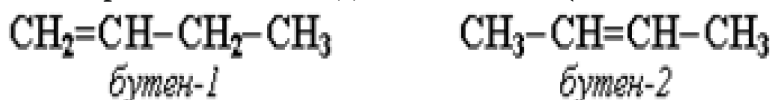
Представители	Название	
	по систематической номенклатуре	по рациональной номенклатуре
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	этен	этилен
$\begin{array}{cc} \alpha & \beta \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - & \text{CH}_3 \end{array}$	пропен	β - метилэтилен
$\begin{array}{cccc} & \alpha & & \beta \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} = & \text{CH} - & \text{CH}_3 \end{array}$	бутен-2	α , β -диметилэтилен
$\begin{array}{ccccc} & \alpha & & \beta & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} = & \text{CH} - & \text{CH} - & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ & & & \text{CH}_3 & \end{array}$	4-метилпентен-2	α -метил- β -изопропилэтилен

Структурная изомерия алкенов

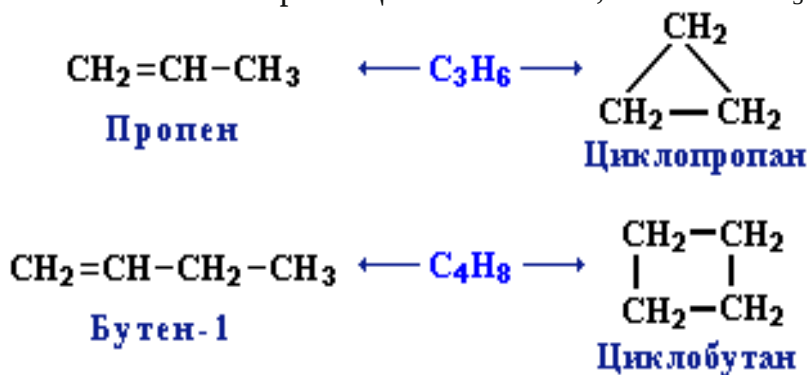
1. Изомерия углеродного скелета (начиная с C₄H₈):



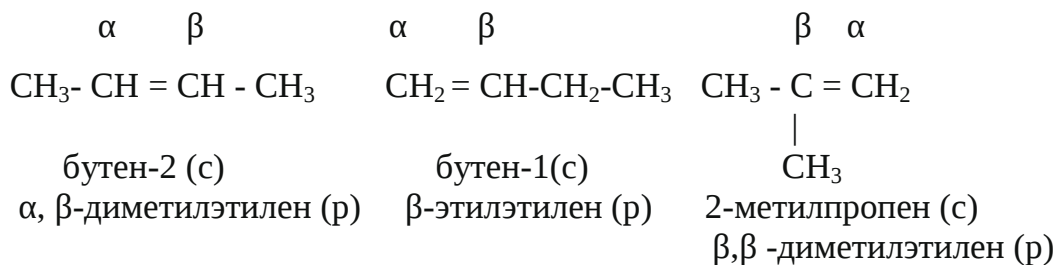
2. Изомерия положения двойной связи (начиная с C₄H₈):



3. Межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с C₃H₆



Изомерия у алкенов начинается с третьего члена гомологического ряда, но число изомеров значительно больше, чем у алканов. У бутена три структурных изомера и два пространственных.



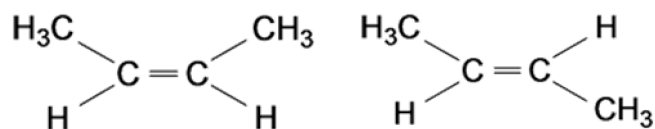
Пространственная изомерия алкенов

Вращение атомов вокруг двойной связи невозможно без ее разрыва. Это обусловлено особенностями строения π-связи (π-электронное облако сосредоточено над и под плоскостью молекулы). Вследствие жесткой закрепленности атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется. Но становится возможной *цис-транс*-изомерия.

Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух

пространственных изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости.

Если они расположены по одну сторону от двойной связи, то называется *цис*-изомером, либо по разные стороны - *транс*-изомером (в переводе с лат. «цис» - рядом, «транс» - напротив).



цис-бутен-2

транс-бутен-2

Из примера видно, что не любой алкен имеет пространственные изомеры. Для этого необходимо, чтобы каждый из двух атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации имел по два различных заместителя. Например, 3-этилгексен-3 пространственных изомеров не имеет (третичный атом углерода связан с двумя одинаковыми группами), а 3-метилгексен-3 имеет, бутен-1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ также не имеет *цис*- и *транс*-изомеров, т.к. первый атом углерода связан с двумя одинаковыми атомами водорода..

Изомеры *цис*- и *транс*- отличаются не только физическими, но и химическими свойствами, т.к. сближение или удаление частей молекулы друг от друга в пространстве способствует или препятствует химическому взаимодействию.

5.1.2. Способы получения.

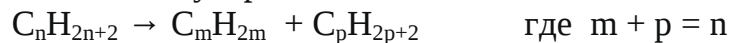
Основным промышленным источником получения первых четырех членов ряда алкенов (этилена, пропилена, бутиленов и пентиленов) являются газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов, а также газы коксования угля (этилен, пропилен).

Газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов содержат от 15 до 30% олефинов. Так, крекинг бутана при 600°C приводит к смеси водорода, метана, этана и олефинов – этилена, пропилена, псевдобутилена (бутена - 2) с соотношением олефинов $\approx 3,5 : 5 : 1,5$ соответственно.

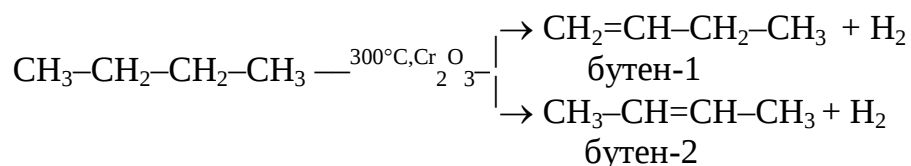
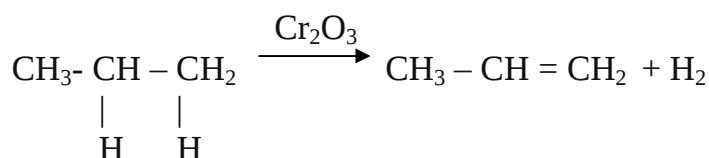
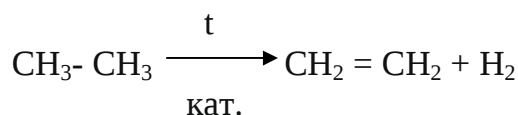
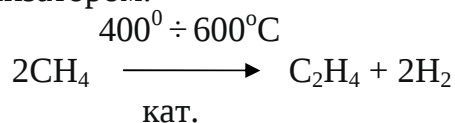
В природе алкены встречаются в значительно меньшей степени, чем предельные углеводороды, по-видимому, вследствие своей высокой реакционной способности. Поэтому их получают с использованием различных реакций.

1. Крекинг алканов. Крекингом обычно называют процессы химических превращений органических соединений, происходящие при высокой температуре. Крекинг алканов является важнейшим промышленным способом получения алкенов из высококипящих фракций нефти. Под действием сильного нагревания (до 700 °C) в молекулах

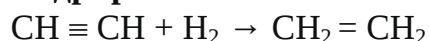
алканов гомолитически расщепляются σ -связи C—C, при этом образуется смесь низкомолекулярных алканов и алкенов:



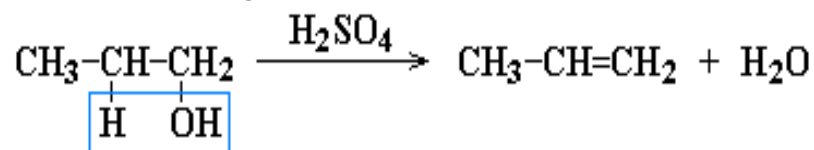
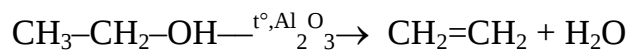
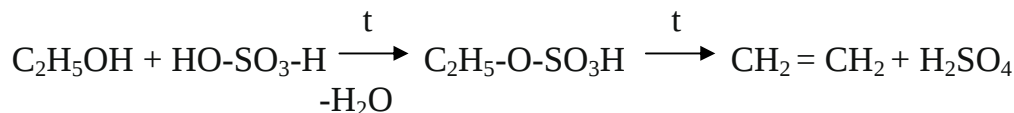
2. Дегидрогенизация алканов при повышенной температуре с катализатором:



3. Гидрирование алкинов в присутствии катализатора Pd:

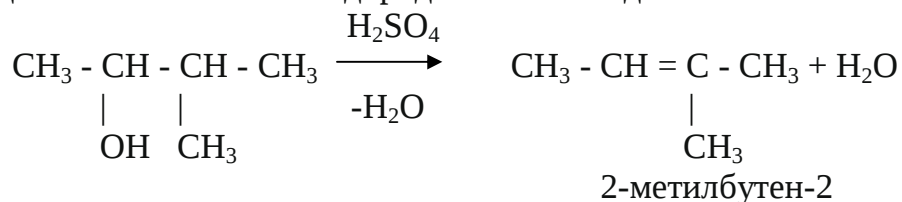


4. В лабораторной практике наиболее распространенным способом получения алкенов является **дегидратация** (отщепление воды) **предельных одноатомных спиртов** при температуре 150^0C в присутствии водоотнимающих реагентов (концентрированная серная или фосфорная кислоты) или при пропускании паров спирта над катализатором (оксид алюминия)

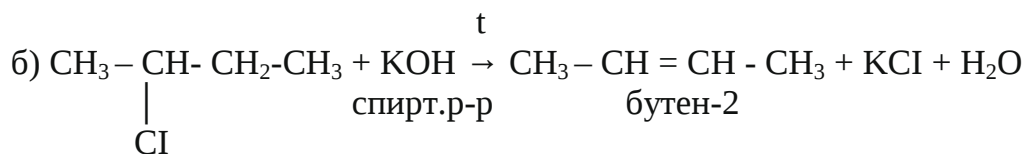
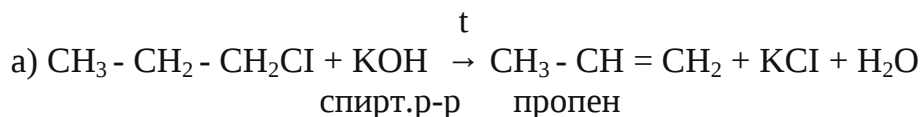


Порядок дегидратации вторичных и третичных спиртов определяется **правилом Зайцева**: при образовании воды атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода, т.е. с наименьшим количеством атомов водорода.

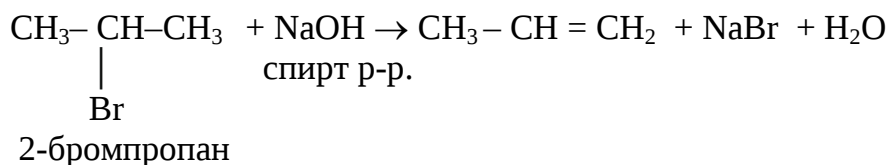
Образуется алкен с наибольшим числом алкильных заместителей при двойной связи. Этот водород наиболее подвижен:



5. Дегидрирогалогенирование (отщепление галогеноводородов) происходит при действии спиртовых растворов щелочей на моногалогениды при нагревании:

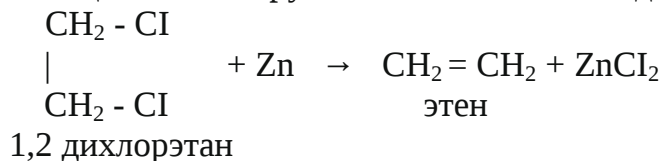


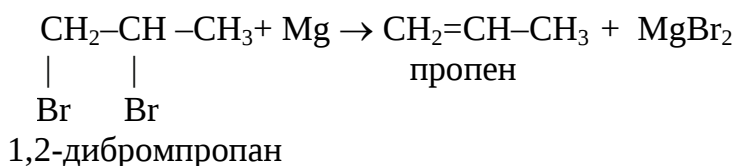
В молекуле 2-бромпропана атом водорода отщепляется от любого из соседних атомов углерода, так как они равноценны.



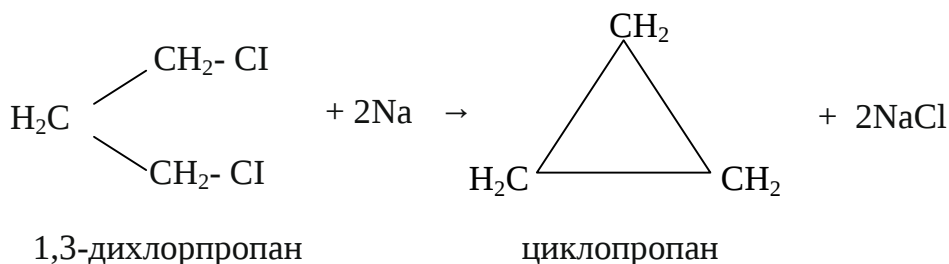
В случаях, когда соседние атомы углерода не одинаковы, отщепление атома водорода происходит также по правилу Зайцева.

6. Реакция дегалогенирования дигалогеналканов (отщепление двух атомов галогена соседних атомов углерода) при их нагревании с активными металлами. Чаще всего это происходит с помощью цинковой пыли или цинковых стружек, или магния, в водно - спиртовом растворе):





Если атомы галогенов находятся не у соседних атомов углерода, то могут образовываться циклопарафины



5.1.3. Физические и химические свойства алкенов

Первые три представителя гомологического ряда алкенов (от C_2H_4 до C_4H_8) при обычных условиях — газы, средние члены гомологического ряда, начиная с C_5H_{10} , низкокипящие жидкости с характерным запахом, высшие олефины, с $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ — твёрдые вещества. Температура их плавления и кипения, а также плотность увеличиваются с ростом молекулярной массы. Все алкены меньшую плотность, чем вода, практически не растворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях (бензол, толуол) и в эфирах, за исключением метилового спирта. Газообразные алкены образуют с воздухом взрывоопасные смеси. По сравнению с алканами с тем же числом атомов углерода, алкены обладают немного более низкими температурами кипения и плавления. Физические свойства некоторых алкенов представлены в табл. 7.

Таблица 7.

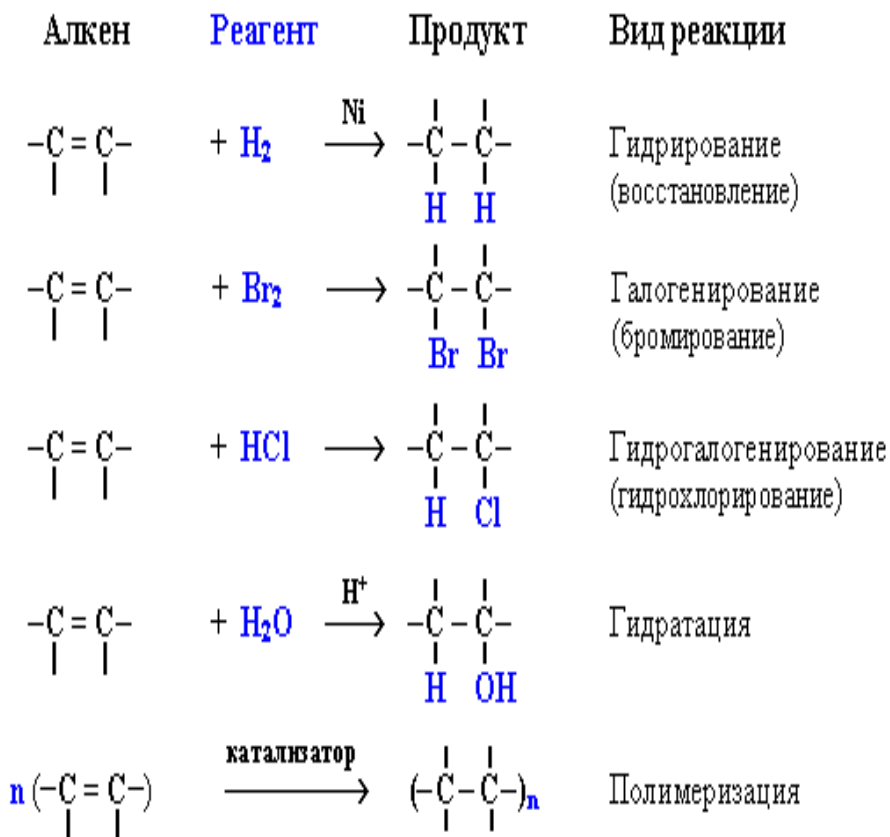
Физические свойства некоторых алкенов.

Название	Формула	t°пл., °C	t°кип., °C	Плотность, г/см ³
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169,2	-103,7	0,570
Пропилен	$\text{CH}_2=\text{CH--CH}_3$	-187,6	-47,7	0,610
н-бутилен	$\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2\text{--CH}_3$	-185,3	-6,3	0,630
н-амилен	$\text{CH}_2=\text{CH--(CH}_2)_2\text{--CH}_3$	-165,2	+30,1	0,641
н-гексилен	$\text{CH}_2=\text{CH--(CH}_2)_3\text{--CH}_3$	-139,8	+63,5	0,673
н-гептилен	$\text{CH}_2=\text{CH--(CH}_2)_4\text{--CH}_3$	-119,0	+93,6	0,697
н-октилен	$\text{CH}_2=\text{CH--(CH}_2)_5\text{--CH}_3$	-101,7	+121,3	0,716
н-децилен	$\text{CH}_2=\text{CH--(CH}_2)_7\text{--CH}_3$	-66,3	+170,6	0,740

Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Углеродные атомы в молекуле этилена находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. в гибридизации участвуют одна s- и две p-орбитали. В результате каждый атом углерода обладает тремя гибридными sp^2 -орбиталями, оси которых находятся в одной плоскости под углом 120° друг к другу, и одной негибридной гантелеобразной p-орбиталью, ось которой расположена под прямым углом к плоскости осей трех sp^2 -орбиталей. Одна из трех гибридных орбиталей атома углерода перекрывается с подобной орбиталью другого атома углерода, образуя σ -связь. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь атомов углерода перекрывается с s-орбиталью атомов водорода, приводя к образованию в той же плоскости четырех σ -связей C–H. Две негибридные p-орбитали атомов углерода взаимно перекрываются и образуют π -связь, максимальная плотность которой расположена перпендикулярно плоскости σ -связей. Следовательно, **двойная связь алкенов представляет собой сочетание одной σ - и одной π -связи.** π -связь менее прочна, чем σ -связь. Реакции алкенов обычно протекают по месту разрыва двойной связи. Для алкенов наиболее типичными являются реакции присоединения, окисления, полимеризации.

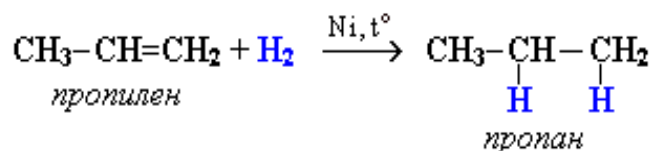
1. Реакции присоединения к алкенам

Алкены вступают в разнообразные реакции присоединения.

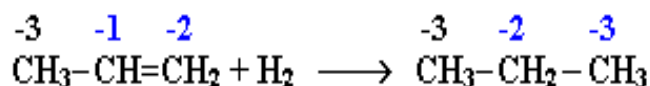


а) Гидрирование или гидрогенизация (присоединение водорода)

Алкены взаимодействуют с водородом при нагревании в присутствии металлов-катализаторов Pt, Pd или Ni:



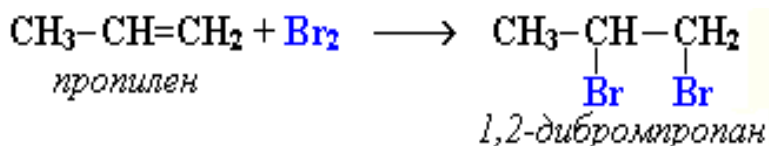
Присоединение водорода к атомам углерода в алкенах приводит к понижению степени их окисления:



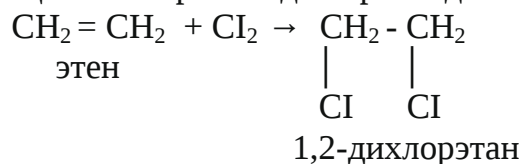
Поэтому гидрирование алкенов относят к реакциям восстановления. Эта реакция используется в промышленности для получения высокооктанового топлива. При обычных условиях без катализатора водород по двойным связям не присоединяется.

б) Галогенирование (присоединение галогенов)

Фтор реагирует с воспламенением, йод - медленно на солнечном свете. Присоединение возможно по радикальному и ионному механизмам. Реакция присоединения Cl_2 , Br_2 идёт при обычных условиях:



Еще легче происходит присоединение хлора:



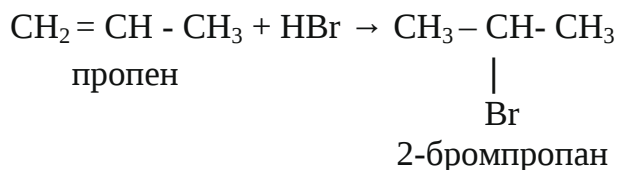
Дихлорэтан - жидкость, хорошо растворяет органические вещества.

Присоединение брома служит качественной реакцией на непредельные углеводороды. Происходит обесцвечивание красно-бурой окраски бромной воды.

в) Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)

Этилен и его гомологи присоединяют галогеноводороды, приводя к галогенпроизводным углеводородам. Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам несимметричного строения (например, к пропилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) определяется **правилом Марковникова:**

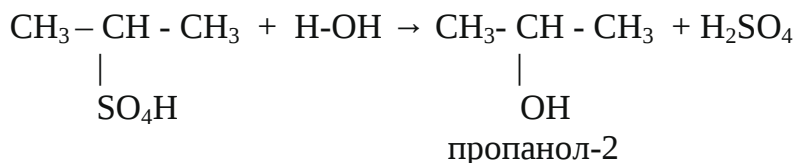
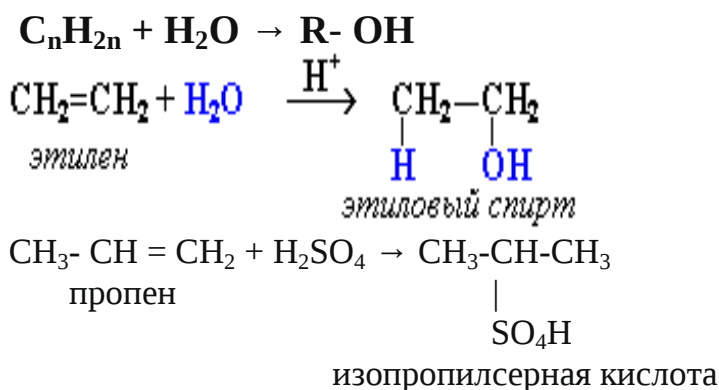
атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т.е. атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода)



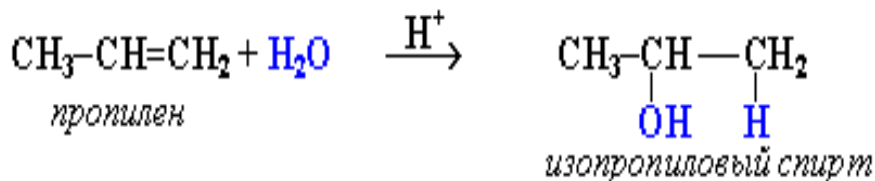
г) Гидратация (присоединение воды)

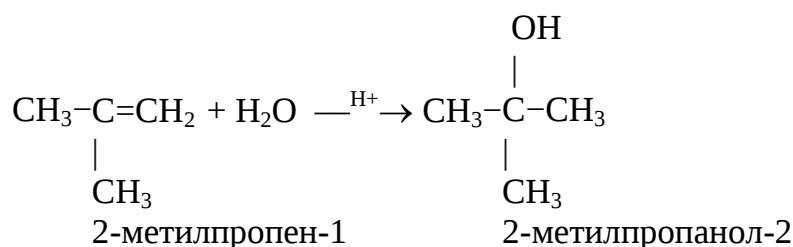
В присутствии минеральных кислот (серной, фосфорной) олефины присоединяют воду, образуя спирты. Минеральные кислоты выполняют роль катализаторов и являются источниками протонов.

Присоединение воды в реакциях несимметричных алкенов идет по правилу Марковникова: водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, а -ОН группа - к наименее, поэтому возможно образование первичных, вторичных и третичных спиртов. Она протекает в две стадии: вначале образуется алкилсерная кислота, т.е. H_2SO_4 присоединяется к алкену, а затем происходит её необратимый гидролиз.



В реакциях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова.

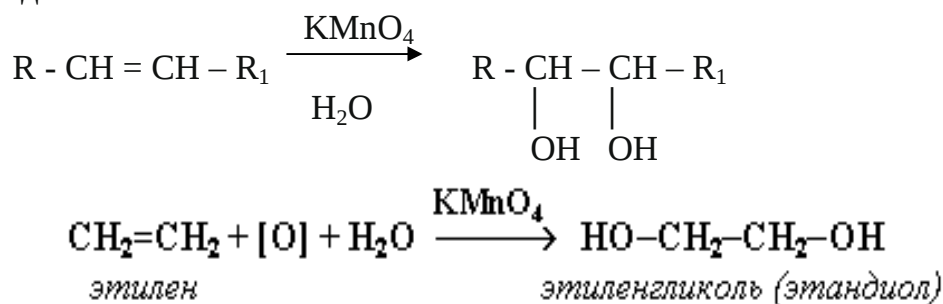




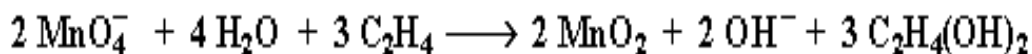
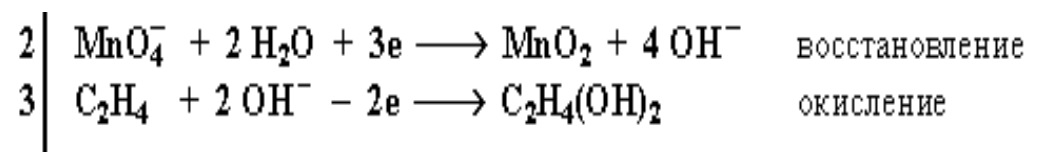
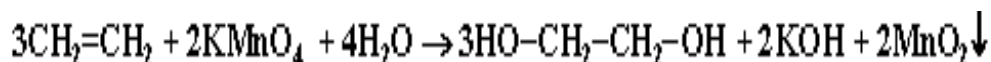
2. Реакции окисления алкенов

Строение продуктов окисления алкенов зависит от условий реакции и природы окислителя.

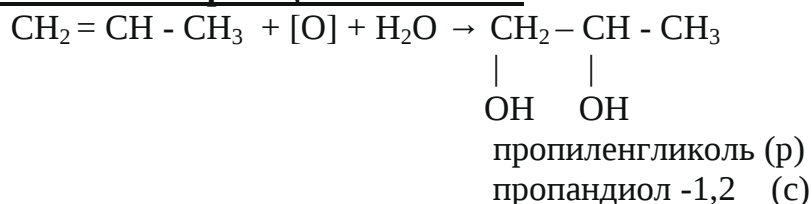
а) Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию **двухатомных спиртов (гликолей)** - **реакция Е.Е. Вагнера (1888)**. Действие окислителей всегда направлено на двойную связь, которая легко разрывается - две гидроксигруппы присоединяются к атомам углерода по месту разрыва двойной связи. Реакция протекает на холоде.



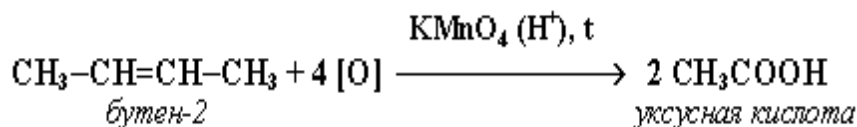
Полное уравнение реакции:



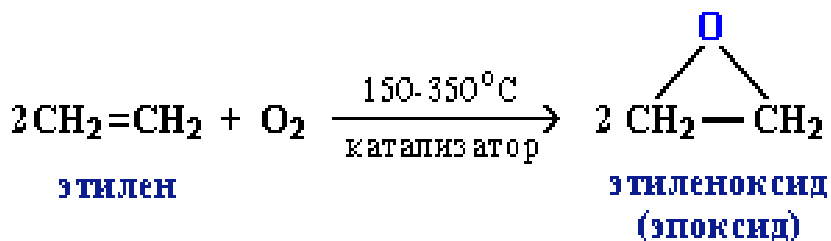
В ходе этой реакции происходит обесцвечивание фиолетовой окраски раствора KMnO_4 ($\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$), она – буреет. Поэтому она используется как **качественная реакция на алкены**.



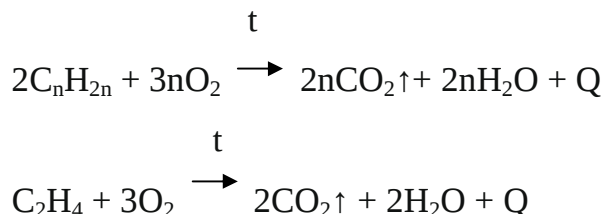
б) При жёстком окислении алкенов кипящим раствором KMnO_4 в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи:



в) Промышленное значение имеет **частичное окисление** алкенов кислородом воздуха в присутствии ионов серебра с образованием циклических оксидов (эпоксидов), которые широко используются в органическом синтезе



г) Полное окисление (горение):

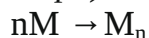


Газообразные гомологи алкенов образуют с воздухом взрывчатые смеси. Водные и спиртовые растворы этиленгликоля применяются как не замерзающие при низких температурах растворы, заменяющие воду в радиаторах автомобилей и авиационных моторов в зимних условиях – **антифризы**, а также для производства синтетического волокна – **лавсан**.

4. Полимеризация алкенов

Одной из наиболее важных в практическом отношении реакций непредельных соединений (или олефинов) является полимеризация.

Полимеризации – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путём последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) по схеме:



(От греч. слов: **поли** - много, **мерос** - часть).

Полимеры - соединения с очень высокой молекулярной массой, их молекулы состоят из большого числа повторяющихся группировок, имеющих одинаковое строение.

Число элементарных звеньев, повторяющихся в макромолекуле, называется *степенью полимеризации* (обозначается n).

$$n = \frac{M}{\mu}$$

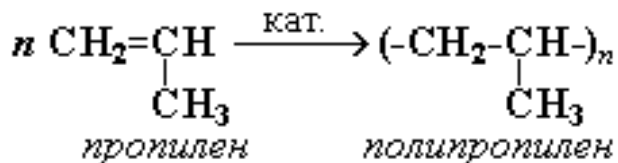
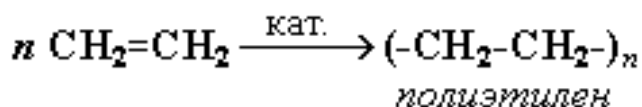
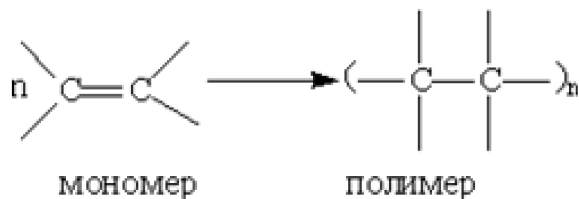
где M - молекулярная масса полимера,

μ - молекулярная масса элементарного звена

Степень полимеризации не является величиной постоянной.

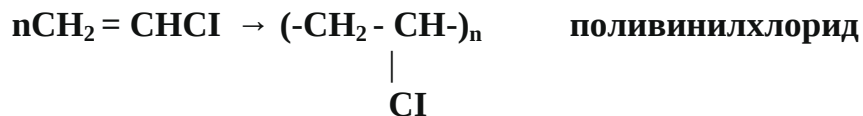
В зависимости от степени полимеризации из одних и тех же мономеров можно получать вещества с различными свойствами. Так, полиэтилен с короткими цепями ($n=20$) является жидкостью, обладающей смазочными свойствами. Полиэтилен с длиной цепи в $1500 \div 2000$ звеньев представляет собой твердый, но гибкий пластический материал, из которого можно получать плёнки, изготавливать бутылки и другую посуду, эластичные трубы и т. д. Наконец, полиэтилен с длиной цепи в 5-6 тыс. звеньев является твердым веществом, из которого можно готовить литые изделия, жёсткие трубы, прочные нити.

В реакцию полимеризации вступают непредельные (ненасыщенные) соединения за счет разрыва кратных связей и за счёт образующихся свободных валентностей эти молекулы соединяются друг с другом. Полимеризация олефинов вызывается нагреванием, давлением, облучением, действием свободных радикалов или катализаторов. В упрощенном виде такую реакцию можно представить следующим образом:

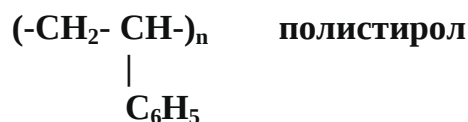


С помощью реакций полимеризации получают высокомолекулярные синтетические вещества, например полиэтилен, полистирол,

синтетические каучуки, поливинилхлорид, политетрафторэтилен (тефлон) и др.



Этот полимер обладает ценными свойствами: он не горюч, устойчив к действию химических реагентов, легко окрашивается. Из пластмасс на его основе изготавливают настольные клеёнки, плащи, портфели, искусственную кожу для обуви. Широко применяется для изоляции проводов и кабелей.



Это твёрдое прозрачное упругое вещество - широко используется в качестве диэлектрика, в электро- и радиотехнике, идёт на изготовление кислотоупорных труб, тары, а также бытовых изделий - расчёсок, игрушек. Из него готовят лёгкие пористые пластмассы - пенопласты.

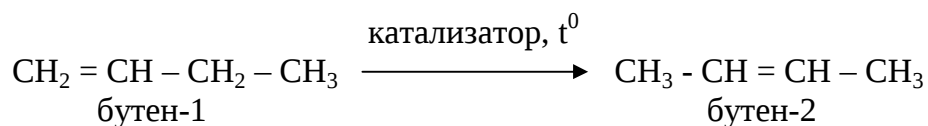


Это самое инертное органическое вещество, обладает высокой морозо- и теплоустойчивостью.

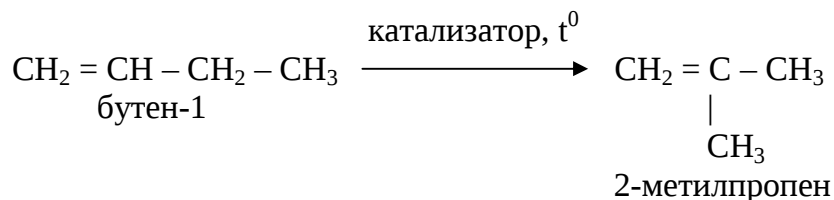
5. Изомеризация алкенов

Алкены вступают в реакцию изомеризации при нагревании в присутствии катализаторов (Al_2O_3).

Изомеризация алкенов приводит или к перемещению π -связи:



или к перестройке углеродного скелета:



5.1.4. Применение

Алкены широко используются в промышленности в качестве исходных веществ для получения растворителей (спирты, дихлорэтан, эфиры гликолей и пр.), полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид, полиизобутилен и др.), а также многих других важнейших продуктов

Этилен в больших количествах выделяется из газов крекинга и коксования и используется для получения полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид), растворителей (спирт, дихлорэтан, эфиры гликолей), «антифризов» (жидкостей, снижающих температуру замерзания воды). Обладает интересным свойством: присутствие его в воздухе даже в небольших концентрациях способствует росту растений, созреванию фруктов и овощей, чем с успехом пользуются на практике, добавляя небольшие дозы газа этилена в атмосферу теплиц.

Пропилен так же выделяется из промышленных газов и применяется главным образом для получения полипропилена и изопропилового спирта. Из изопропилового спирта готовится ацетон, на основе пропилена – глицерин и фенол.

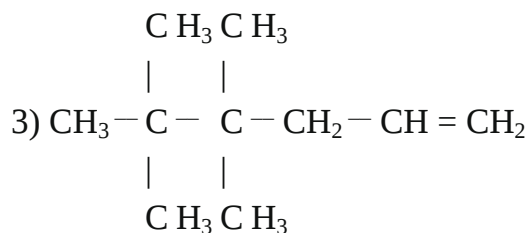
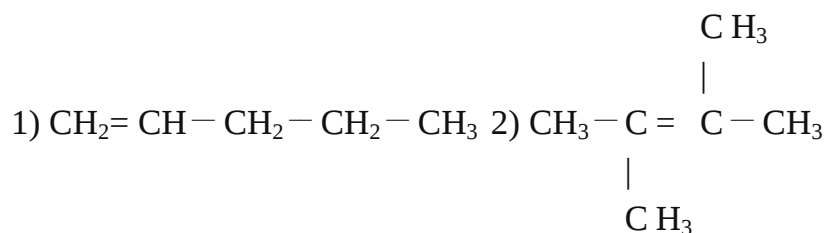
Бутилены с нормальным строением перерабатываются на дивинил (важнейший мономер для синтетического каучука), изобутилен используется для синтеза изопрена (мономер для каучука).

Оксид этилена применяется для производства уксусного альдегида, синтетических моющих средств, пластмасс, лаков.

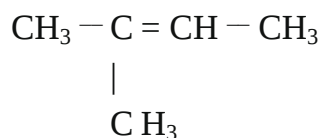
Алкены используются при получении пластмасс – изготовление посуды, труб, пленки, при производстве синтетического каучука в производстве уксусной кислоты.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

- Какие углеводороды называют непредельными и как их подразделяют? Какова общая формула углеводородов этиленового ряда?
- Охарактеризуйте природу двойной связи.
- Как получают этилен и углеводороды ряда этилена?
- Какими химическими свойствами обладают этилен и его гомологи?
- Сформулируйте правило Марковникова и правило Зайцева.
- Какие реакции называются реакциями полимеризации и поликонденсации?
- Назовите приведённые вещества по рациональной и систематической номенклатуре:



- Составьте формулы изомеров гексена и назовите их по систематической и рациональной номенклатуре
- Напишите структурные формулы веществ: 3-метилгексен-1; 2,3,4,4-тетраметилгептен-3; 3,3-диметилбутен-1; 2,5,5-триметилгептен-3
- Правило Зайцева. Рассмотрите его на примере реакции отщепления HBr от 2-бромбутана.
- Для вещества следующего строения:



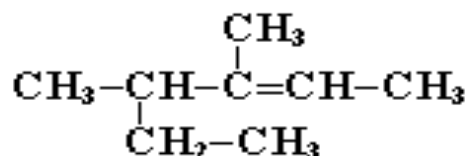
приведите формулы двух гомологов и двух изомеров. Дайте им названия.

ТЕСТЫ

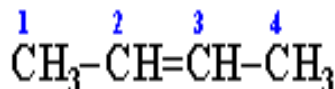
1. Общая формула алкенов:

- A) C_nH_{2n-2}
- B) C_nH_{2n+2}
- C) C_nH_{2n}
- D) C_nH_{2n-6}

2. Назовите соединение:



- A) метил-4-этилпентен-2
 - B) метил-2-этилпентен-3
 - C) 3,4-диметилгексен-2
 - B) 2-этил-3-метилпентен-2
- 3. Сколько изомерных алкенов соответствует формуле C_4H_8 ?**
- A) изомеров нет
 - B) два
 - C) три
 - D) четыре
- 4. Двойная связь является сочетанием . . .**
- A) двух σ -связей
 - B) двух π -связей
 - C) одной σ -связи и одной π -связи
 - D) ионной связи и ковалентной связи
- 5. Какова гибридизация атомов углерода в молекуле алкена:**

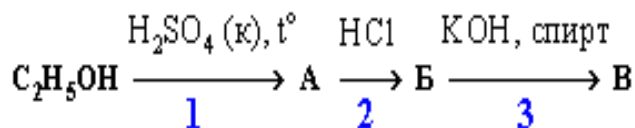


- A) 1 и 4 – sp^2 , 2 и 3 – sp^3
 - B) 1 и 4 – sp^3 , 2 и 3 – sp^2
 - C) 1 и 4 – sp^3 , 2 и 3 – sp
 - D) 1 и 4 – не гибридизованы, 2 и 3 – sp^2
- 6. Наиболее характерными реакциями алкенов являются . . .**
- A) реакции замещения
 - B) реакции присоединения
 - C) реакции разложения
 - D) реакции ионного обмена

7. Какой продукт преимущественно образуется при взаимодействии бромоводорода с 2-метилпропеном?

- A) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CBr}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- B) $\begin{array}{c} \text{BrCH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- C) $\begin{array}{c} \text{BrCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- D) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

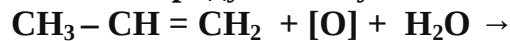
8. В приведенной ниже схеме превращений этилен образуется в реакциях:



- A) 1 и 2
- B) 1 и 3
- C) 2 и 3
- D) этилен не образуется ни в одной реакции
9. Какой продукт преимущественно образуется при дегидратации изобутилового спирта $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$?

- A) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- B) $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- C) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- D) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

10. Назвать продукт, полученный по реакции



- A) пропиленгликоль
- B) пропан
- C) циклопропан

- D) уксусный альдегид
11. По сколько σ - и π - связей содержится в молекуле пропилена?
 A) 7 σ и 2 π
 B) 8 σ и 2 π
 C) 7 σ и 1 π
 D) 8 σ и 1 π
12. Дать название полученному продукту по систематической номенклатуре:

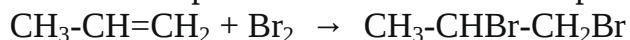
$$\text{CH}_3 - \text{CH} = \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow$$

 A) 2- хлор, 3-метилпентан
 B) 3-хлор, 3-метилпентан
 C) хлор диметилэтилэтилен
 D) 3-хлоргексан
13. Лабораторный способ получения этилена:
 A) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 B) $\text{CH}_3\text{Cl} + 2 \text{Na} \rightarrow$
 C) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2}$
 D) $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$
14. Укажите алкен, образующийся при действии цинка на 2,3-дибромбутан?
 A) бутен-1
 B) бутен-2
 C) 2,3-диметилбутен-2
 D) 2,3-диметилбутен-1
15. Через раствор перманганата калия пропустили алкен. При этом образовался темный осадок. Укажите формулу этого вещества
 A) Mn_2O_3
 B) MnO_2
 C) MnO
 D) Mn_2O_7
16. Какой мономер используется для получения синтетического волокна – нитрон?
 A) изопрен
 B) акрилонитрил
 C) дивинил
 D) тетрафторэтилен
17. Какую массу бромной воды с массовой долей брома 1,6% может обесцветить пропилен объемом 1,12 л (н.у.)?
 A) 200 г B) 300 г C) 400 г D) 500 г

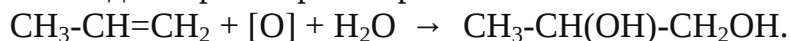
Примеры решения задач

Задача 1. С помощью каких химических реакций можно очистить пропан от примеси пропена?

Решение. Пропен можно поглотить бромной водой:



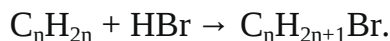
или водным раствором перманганата калия:



Пропан с этими веществами не реагирует и улетучивается.

Задача 2. Этиленовый углеводород массой 7,0 г присоединяет 2,24 л (н.у.) бромоводорода. Определите молярную массу и строение этого углеводорода, если известно, что он является цис-изомером.

Решение. Этиленовые углеводороды присоединяют бромоводород по уравнению:



$$\nu(\text{HBr}) = 2,24/22,4 = 0,1 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = \nu(\text{HBr}) = 0,1 \text{ моль}$$

$$M(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = 7,0/0,1 = 70 \text{ г/моль, следовательно, } n=5.$$

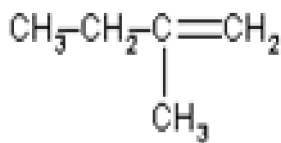
Существует 5 структурных изомеров этиленовых углеводородов состава C_5H_{10} :



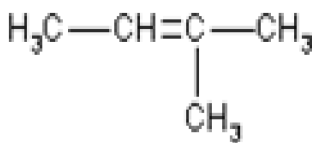
пентен-1



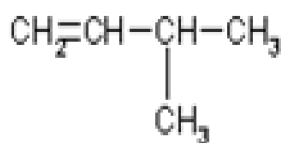
пентен-2



2-метилбутен-1

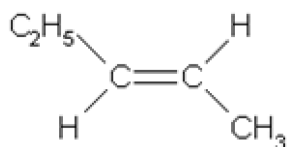


2-метилбутен-2

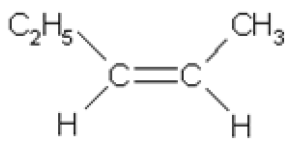


3-метилбутен-1

Из этих веществ только пентен-2 имеет цис-транс-изомеры:



транс-пентен-2



цис-пентен-2

Ответ. Цис-пентен-2.

Задача 3. При пропускании алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась в 2,07 раза больше массы алкена. Установите формулу алкена.

Решение. Алкены окисляются водным раствором перманганата калия по общему уравнению:



Из 3 моль алкена (массой $3 \cdot (12n + 2n) = 42n$) образуется 2 моль MnO_2 (массой $2 \cdot 87 = 174$ г).

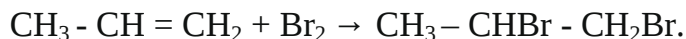
По условию задачи: $42n - 2,07 = 174$, откуда $n=2$. Искомый алкен — этилен. C_2H_4 .

Ответ. C_2H_4 .

Задача 4 При взаимодействии 11,2 л (н.у.) смеси изомерных углеводородов, представляющих собой газы с плотностью по водороду 21, с бромной водой получено 40,4 г соответствующего дибромпроизводного. Определите строение этих углеводородов и содержание каждого из них в смеси (в % по объему).

Решение. Молярная масса изомерных углеводородов равна:

$M(C_xH_y) = 21 \cdot 2 = 42$ г/моль, следовательно, углеводороды имеют формулу C_3H_6 . Такую молекулярную формулу имеют два вещества - пропен и циклопропан. Пропен реагирует с бромной водой:



Молярная масса дибромпроизводного равна: $M(C_3H_6Br_2) = 202$ г/моль, а его количество: $\nu(C_3H_6Br_2) = 40,4/202 = 0,2$ моль. Следовательно, в исходной смеси было 0,2 моль пропена. Общее количество углеводородов в смеси было равно $11,2/22,4 = 0,5$ моль; оставшиеся 0,3 моль приходятся на долю циклопропана, который не взаимодействует с бромной водой.

Объемные доли газов в смеси равны их молярным долям:

$\omega(\text{пропена}) = 0,2/0,5 = 0,4$, или 40%, $\omega(\text{циклопропана}) = 0,3/0,5 = 0,6$, или 60%,

Ответ. 40% пропена, 60% циклопропана.

5.2. Алкадиены (диолефины)

5.2.1. Строение и классификация

Алкадиены (диены) – *непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи.*

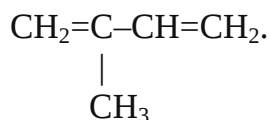
Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} .

Свойства алкадиенов в значительной степени зависят от взаимного расположения двойных связей в их молекулах. По этому признаку различают **три типа** двойных связей в диенах.

1. Кумулированные двойные связи – расположены у одного атома углерода. Например, пропADIEN или аллен $H_2C = C = CH_2$

2. Сопряжённые (или конъюгированными) двойные связи – разделены одной простой, σ – связью.

Например, бутадиен 1,3 или дивинил $H_2C = CH - CH = CH_2$,
2-метилбутадиен -1,3 или изопрен



3. Изолированные или несопряжённые двойные связи – разделены двумя или более простыми, σ – связями.

Например, пентадиен-1,4 $H_2C = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$

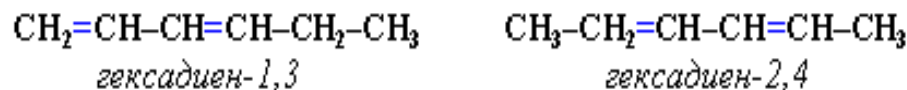
Эти три вида алкадиенов существенно отличаются друг от друга по строению и свойствам. Центральный атом углерода (атом, образующий две двойные связи) в алкадиенах с кумулированными связями находится в sp -гибридизации. Он образует две σ -связи, лежащие на одной прямой и направленные в противоположные стороны, и две π -связи, лежащие в перпендикулярных плоскостях.

Наибольший интерес представляют углеводороды с сопряженными двойными связями. Они отличаются характерными свойствами, обусловленными электронным строением молекул, а именно, непрерывной последовательностью четырёх sp^2 -атомов углерода.

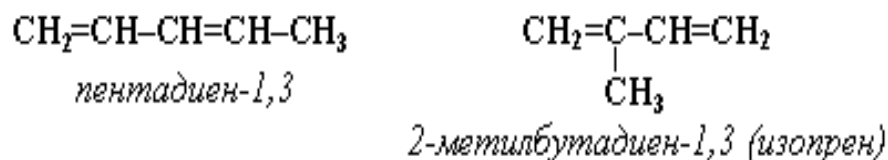
5.2.2. Изомерия сопряжённых диенов

Структурная изомерия

1. Изомерия положения сопряженных двойных связей:

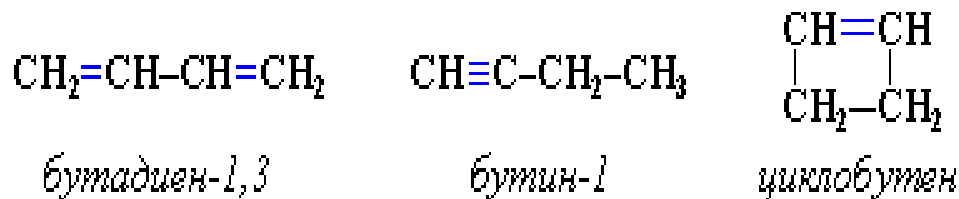


2. Изомерия углеродного скелета:



3. Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами.

Например, формуле C_4H_6 соответствуют следующие соединения:



Пространственная изомерия

Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют *цис-транс*-изомерию.

Номенклатура.

Диеновые углеводороды чаще всего называют по женеvской номенклатуре. Называют также, как и этиленовые, но заменяют при этом окончание - *ен* на -*диен* (две двойные связи). Положение каждой двойной связи обозначают цифрой. Нумерацию производят таким образом, чтобы сумма цифр, обозначающая положение двойных связей была наименьшей:

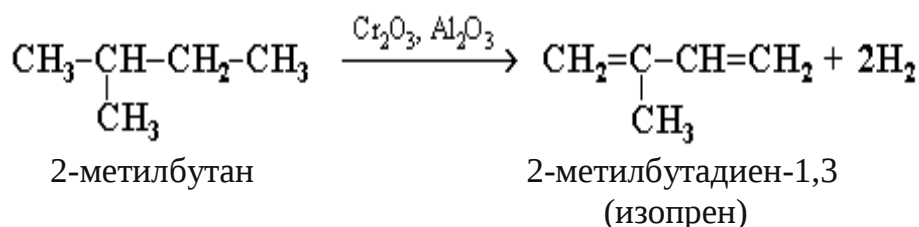
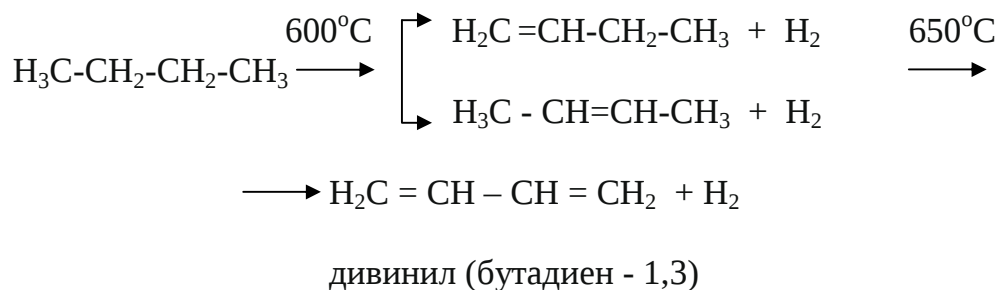


В женеvской или систематической номенклатуре сохраняются такие названия, как аллен (пропaдиен-1,2), дивинил (бутадиен-1,3), изопрен (2-метилбутадиен-1,3).

5.2.3. Способы получения.

Из диеновых углеводородов особое значение имеют дивинил (бутадиен-1,3) и изопрен (2 метил бутадиен-1,3).

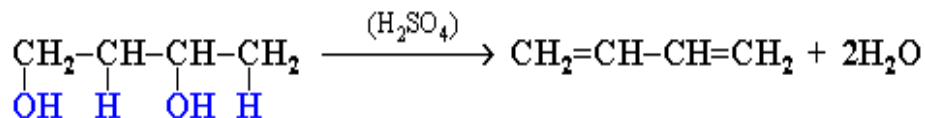
1. Основным промышленным способом получения дивинила и изопрена является дегидрирование соответствующих бутан-бутиленовых или изопентанамиленовых смесей над катализатором (Cr_2O_3):



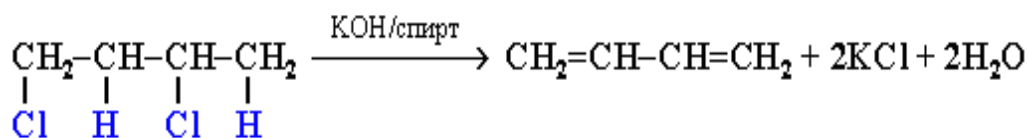
2. Синтез дивинила по методу Лебедева Сергея Васильевича (1874-1934) из этилового спирта. Затем этот метод был предложен в основу промышленного синтеза (1932 г.). В качестве катализатора были предложены оксиды алюминия и цинка, способствующие одновременной дегидратации (отщеплению воды) и дегидрированию (отщеплению водорода):



3. Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов):



4. Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы:



5.2.4. Физические и химические свойства

Бутадиен -1,3 – легко сжижающийся газ с неприятным запахом, $t^{\circ}\text{пл.} = -108,9^{\circ}\text{C}$, $t^{\circ}\text{кип.} = -4,5^{\circ}\text{C}$; растворяется в эфире, бензоле, не растворяется в воде. 2-метилбутадиен -1,3 – летучая жидкость, $t^{\circ}\text{пл.} = -146^{\circ}\text{C}$, $t^{\circ}\text{кип.} = 34,1^{\circ}\text{C}$; растворяется в большинстве углеводородных растворителях, эфире, спирте, не растворяется в воде.

Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Физические свойства некоторых алкадиенов представлены в табл. 8.

Таблица 8.

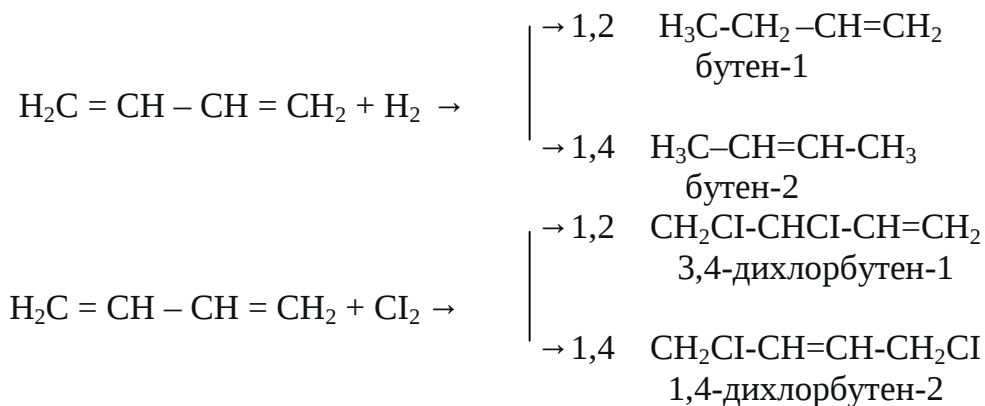
Физические свойства некоторых алкадиенов.

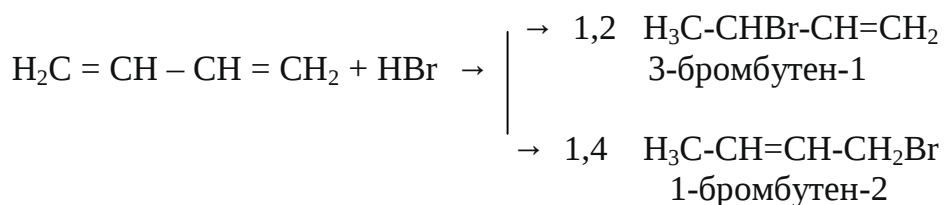
Название	Формула	$t^{\circ}\text{пл.},$ $^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}\text{кип.},$ $^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см^3
Бутадиен -1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-108,4	-4,5	0,621
2-метил Бутадиен -1,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-136,0	34,1	0,681
2,3-диметил Бутадиен -1,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$	-76,0	68,6	0,726

Все диеновые углеводороды по своим свойствам близки к обычным олефинам. Для алкадиенов характерны реакции электрофильного присоединения A_E .

1. Реакции присоединения.

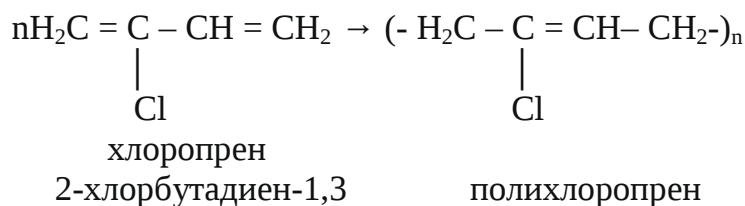
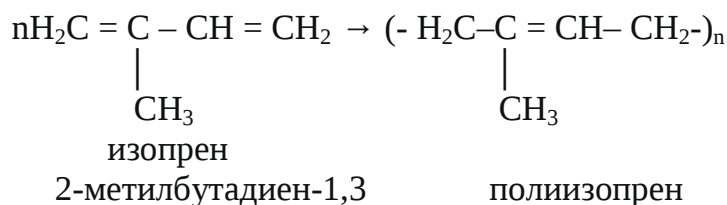
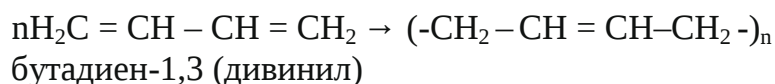
Присоединение водорода (*гидрирование*), галогенов (*галогенирование*), галогеноводородов (*гидрогалогенирование*) может протекать не только по месту одной или двух отдельных двойных -связей (1,2-присоединение), но и к крайним углеродным атомам (1,4-присоединение):





2. Реакции полимеризации.

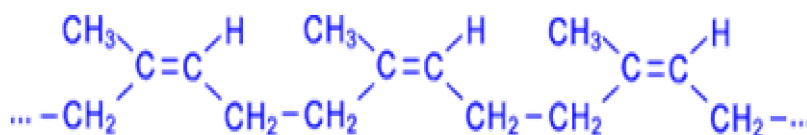
Диеновые углеводороды обладают исключительно важной особенностью: они легко вступают в реакции полимеризации с образованием каучукоподобных высокомолекулярных продуктов.



5.2.5. Каучуки и резины (эластомеры)

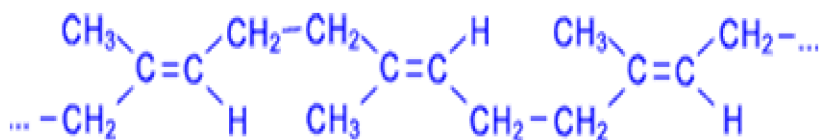
Каучуки и резины относят к эластомерам. Каучуки — продукты полимеризации диенов и их производных. Это высокомолекулярные вещества, сохраняющие эластичность в широком интервале температур. Эластомеры легко изменяют форму при внешнем воздействии, после окончания действия принимают исходную форму. Каучуки делят на натуральные (природные) и синтетические.

Натуральный каучук (НК) представляет собой высокоэластичную массу, получаемую из млечного сока (латекса - взвесь мельчайших частичек каучука в воде) некоторых тропических деревьев (гевеи бразильской и др.) и растений. Другое важное свойство — непроницаемость для воды и газов. Натуральный каучук - природный неопределенный полимер $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ со средней молекулярной массой от 15000 до 500000. Каучук — это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4- присоединения с *цис*-конфигурацией полимерной цепи:



цис - полиизопрен (каучук)

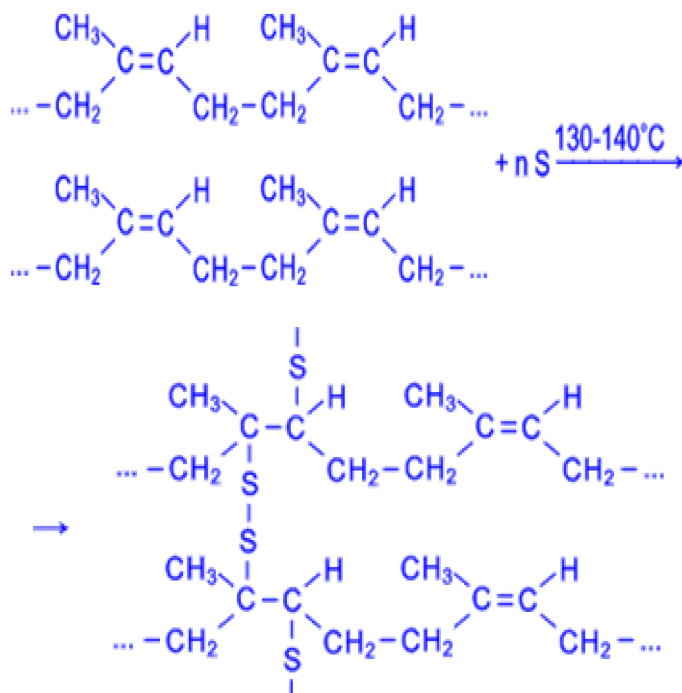
Транс- полимер изопрена также встречается в природе и имеет название гуттаперча.



транс - полиизопрен (гуттаперча)

Натуральный каучук растворяется во многих углеводородах, образуя вязкие растворы. Подобно диенам, он вступает во многие реакции присоединения. В отличие от каучука гуттаперча не обладает эластичностью. Причина этого в различном строении макромолекул этих природных полимеров.

Натуральный каучук обладает уникальным комплексом свойств: высокой текучестью, устойчивостью к износу, клейкостью, водо- и газонепроницаемостью. Для придания каучуку необходимых физико-механических свойств: прочности, эластичности, стойкости к действию растворителей и агрессивных химических сред – каучук подвергают вулканизации нагреванием до $130 \div 140^\circ\text{C}$ с серой. В упрощенном виде процесс вулканизации каучука можно представить следующим образом:

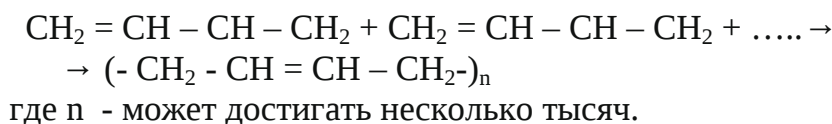


Атомы серы присоединяются по месту разрыва некоторых двойных связей и линейные молекулы каучука "сшиваются" в более крупные трехмерные молекулы – получается **резина**, которая по прочности значительно превосходит невулканизированный каучук. Наполненные активной сажей каучуки в виде резин используют для изготовления автомобильных шин и других резиновых изделий.

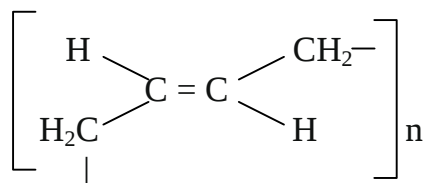
Если к каучуку при вулканизации добавляют больше серы, чем её требуется для образования резины, то получают **эбонит** - твёрдый неэластичный материал. Кроме серы в резину входят также различные наполнители, пластификаторы, красители, антиокислители и др. В 1932 году С.В.Лебедев разработал способ синтеза синтетического каучука на основе бутадиена, получаемого из спирта.

Синтетические каучуки (СК) - синтетические аналоги натурального каучука, получаемые из мономеров - дивинила, изопрена, хлоропрена, а также из алкенов.

Бутадиеновый каучук. Производство бутадиенового каучука основывается на полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии катализатора:



Группы $(-\text{CH}_2)$ в звеньях макромолекул в отличие от природного каучука расположены по разные стороны двойной связи, т.е. находятся в транс-положении:

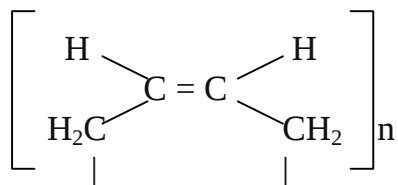


Бутадиеновый каучук обладает высокой износ- и морозостойкостью, устойчив к многократным деформациям. В сочетании с другими каучуками его применяют (в виде резин) в основном в шинном производстве, а также в производстве обуви и других изделий.

Первый промышленный синтетический каучук был получен в России в 1931 г. Профессор С.В.Лебедев открыл экономичный способ производства бутадиена из этилового спирта и осуществил полимеризацию бутадиена по радикальному механизму в присутствии металлического натрия.

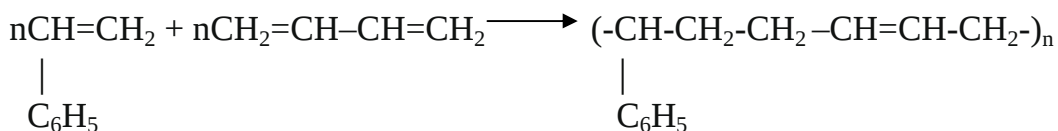
Бутадиеновый каучук обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью, однако менее эластичен, чем натуральный каучук, поскольку имеет нерегулярное строение.

Дивиниловый каучук – имеет стереорегулярное строение:

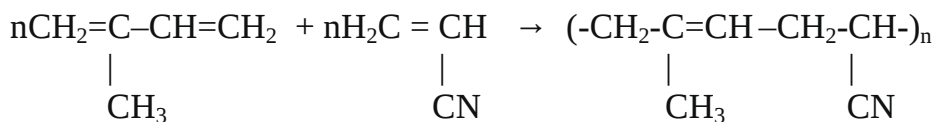


По износоустойчивости и эластичности превосходит природный каучук.

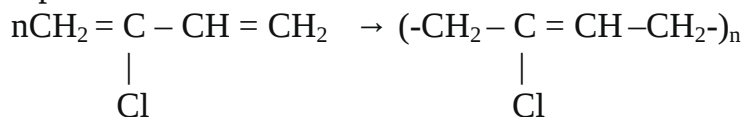
Бутадиен-стирольный каучук - также относят к каучукам общего назначения. Получают совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и стирола $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$. Этот каучук отличается большой прочностью и применяется для изготовления протекторов автомобильных шин, кабелей, а также в обувной промышленности. Из него вырабатывают предметы санитарии и гигиены. Недостаток - нестойкость к маслам и органическим растворителям.



Бутадиен-нитрильный каучук - получают совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и акрилонитрила $\text{H}_2\text{C=CH-CN}$. Его отличает высокая масло- и бензостойкость, устойчив к повышенной температуре. В виде латекса используют в производстве бумаги и нетканых текстильных изделий. Этот каучук отличается большой прочностью, газопроницаемостью, применяется для изготовления протекторов автомобильных шин, кабелей, а также в обувной промышленности. Из него вырабатывают предметы санитарии и гигиены. Недостаток - нестойкость к маслам и органическим растворителям.



Хлоропеновый каучук – получается эмульсионной полимеризацией хлоропрена:



Устойчив к воздействию высоких температур, бензинов и масел. Применяется в производстве кабелей, трубопроводом для перекачки бензина, нефти.

Вопросы и упражнения к самоконтролю знаний:

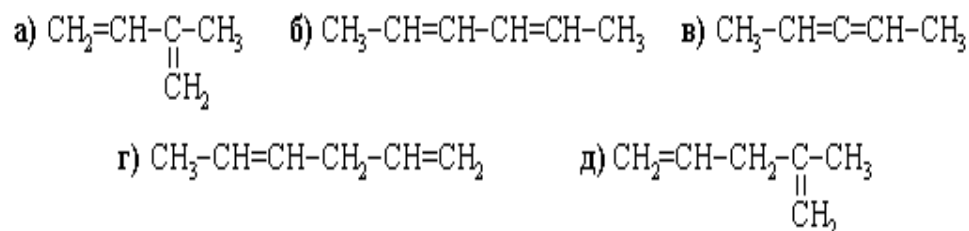
- Какие соединения относятся к диеновым углеводородам?
- Основные способы получения диенов?
- Какова номенклатура и изомерия диеновых углеводородов?
- Химические свойства диенов
- Кем и когда впервые в мире разработан метод производства синтетического каучука
- Чем отличаются каучуки от резины?
- Назовите углеводороды:
 - а) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 - б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - в) $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 - г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- Напишите уравнение реакции 1,4-полимеризации 1,3-пентадиена
- Напишите структурные формулы: 2,3-диметилбутадиен-1,3; гексадиен-2,4; 2,5-диметил-1,5-гексадиен.
- Составьте формулы изомеров пентадиена и назовите их.
- Плотность диенового углеводорода при нормальных условиях 2,41 г/л. Установите молекулярную формулу
- Свойства и применение натурального каучука
- Из этанола массой 184 г получили бутадиен объёмом 40 л. Каков практический выход по отношению к теоретическому?
- Диеновый углеводород массой 5,4 г полностью прореагировал с 4,48 л хлороводорода (н.у.). Найдите молекулярную формулу углеводорода.
- Какие соединения получатся при действии цинка на следующие галоидозамещённые: 2,3-дибромпропен-1; 3,4-дибромгексен-1; 2,3,3,4-тетрахлоргексан
- Какой объем воздуха расходуется при сжигании 16 л дивинила? Объемная доля кислорода в воздухе составляет 21%.
- Найдите молекулярную формулу алкадиена, если при сжигании 2 л его образовалось 2,12 г воды и 6,48 г оксида углерода (IV). Относительная плотность паров этого вещества по водороду 34.

ТЕСТЫ

1. Алкадиены имеют общую формулу:

- A) C_nH_{2n}
- B) C_nH_{2n+2}
- C) C_nH_{2n-2}
- D) C_nH_{2n-6}

2. Какие из приведенных структур относятся к сопряжённым диенам?



- A) а) и б)
- B) а) и в)
- C) г) и д)
- D) в) и д)

3. Какой углеводород относится к диеновым углеводородам с кумулированными связями?

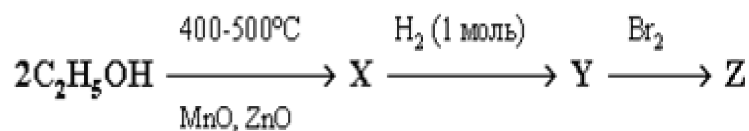
- A) изопрен
- B) дивинил
- C) пентадиен -1,4
- D) пропADIен

4. Какие из перечисленных диенов могут существовать в виде *цис*- и *транс* – изомеров?

- 1) бутADIен-1,3
- 2) 2-метилбутадиен-1,3
- 3) пентадиен-1,3
- 4) гексадиен-2,4
- 5) 2,3-диметилбутадиен-1,3?

- A) а) и б) B) а) и д) C) в) и г) D) б) и д)

5. Назовите вещество Z, образующееся в схеме превращений:

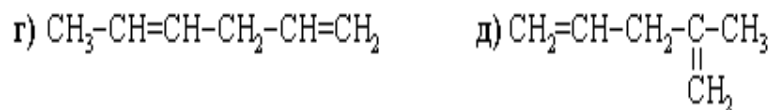
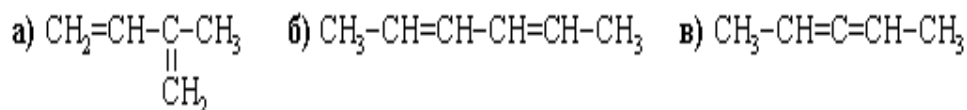


- A) 1,2-дибромбутан B) 1,4-дибромбутан
- C) 1,2-диброметан D) 2,3-дибромбутан

6. Сколько σ и π - связей в молекуле изопрена?

- A) 7 σ и 2 π B) 8 σ и 3 π C) 12 σ и 2 π D) 6 σ и 2 π

7. Какие из приведенных структур относятся к изолированным диенам?



A) а) и б) B) а) и д) C) в) и г) D) б) и г)

8. Сколько атомов углерода находится в sp^2 -гибридном состоянии в молекуле пентадиена-1,4?

A) 2 B) 5 C) 4 D) 3

9. Межклассовая изомерия алкадиенов с...

A) алкинами и циклоалкенами
B) алканами и алкенами
C) алканами и циклоалканами
D) алкинами

10. Какое вещество при взаимодействии с соляной кислотой образует хлоропрен?

A) пентен -2 B) амилацетилен
C) винилэтилен D) винилацетилен

11. Какой мономер используется для получения дивинилового каучука?

A) 2-метилбутен-1 B) 2-метилбутадиен-1,3
C) бутадиен-1,3 D) пентадиент-1,3

12. Массовая доля углерода в диеновом углеводороде составляет 88,89%. Молекулярная формула диена:

A) C_3H_4 B) C_4H_6 C) C_5H_8 D) C_6H_{10}

13. Процесс вулканизации каучука разработал:

A) М.И.Коновалов B) Ч. Гудьир
C) Н.Н.Зинин D) Ф. Вёлер

14. Укажите тип гибридизации атомов углерода (слева направо) в алкадиене, формула которого $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$:

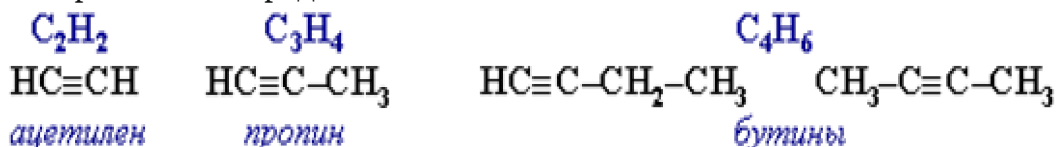
A) sp^2 , sp , sp^2 , sp^3
B) sp^2 , sp , sp , sp^3
C) sp , sp^2 , sp^2 , sp^3
D) sp^2 , sp^2 , sp^2 , sp^3

5.3. Алкины

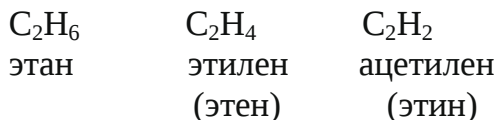
5.3.1. Гомологический ряд и строение алкинов

Алкины (ацетиленовые углеводороды) - непредельные (ненасыщенные) алифатические углеводороды, молекулы которых, помимо одинарных связей, содержат одну тройную связь между атомами углерода. Общая формула алкинов C_nH_{2n-2}

Простейшие представители:



Эти углеводороды являются ещё более непредельными соединениями, чем соответствующие им алкены (с тем же числом углеродных атомов). Это видно из сравнения числа атомов водорода в ряду:



Первым и основным представителем гомологического ряда алкинов является ацетилен (этин) C_2H_2 . Строение его молекулы выражается формулами:



По названию первого представителя этого ряда - ацетилена - эти непредельные углеводороды называют ацетиленовыми.

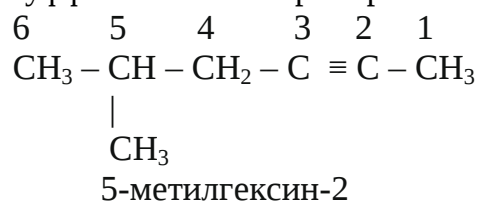
При образовании тройной связи участвуют два электрона внешнего слоя (s - и p -), образующих две гибридные sp -орбитали. Образовавшиеся гибридные орбитали перекрываются друг с другом и орбиталями атома водорода, образуя тройную связь, состоящую из одной σ - и двух π -связей (валентный угол 180°). Поэтому говорят о линейном строении ацетиленовых углеводородов.

5.3.2. Номенклатура и изомерия

По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путём замены суффикса **-ан** на **-ин**. Два атома углерода → этан → **этин**; три атома углерода → пропан → **пропин** и т.д.

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т.е. она может быть не самой длинной).

Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса – ин. Например:



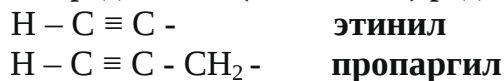
Если молекула содержит одновременно и двойную, и тройную связи, то предпочтение в нумерации отдают двойной связи.

Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: *ацетилен* (этин), *аллилен* (пропин), *кротонилен* (бутин-1), *валерилен* (пентин-1).

По рациональной номенклатуре производные ацетилена рассматриваются как ацетилен, у которого один или оба атома замещены на различные радикалы.

Представители	Название	
	по систематической номенклатуре	по рациональной номенклатуре
$\text{CH} \equiv \text{CH}$	этин	ацетилен
$\begin{array}{cc} \alpha & \beta \\ \text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	пропин	β-метилацетилен
$\begin{array}{cccc} \alpha & \beta & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	бутин-1	β-этилацетилен
$\begin{array}{cccc} & \alpha & \beta & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	бутин-2	α, β-диметилацетилен
$\begin{array}{cccc} \alpha & \beta & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-метилбутин-1	β-изопропилацетилен

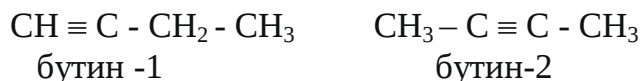
Непредельные (алкиновые) радикалы имеют тривиальные названия:



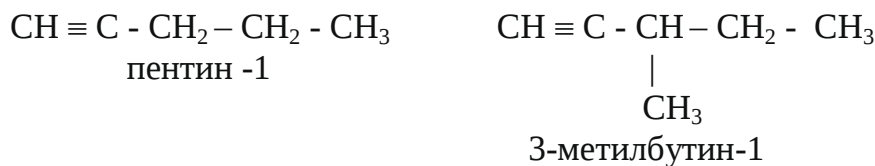
Изомерия алкинов

Структурная изомерия:

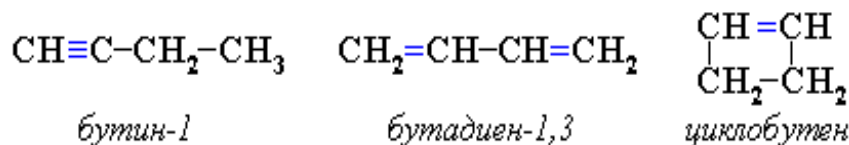
1. Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



2. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



3. Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C_4H_6 :

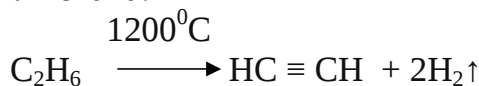
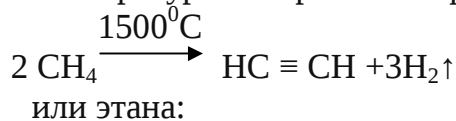


Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, т.к. заместители могут располагаться только одним способом - вдоль линии связи.

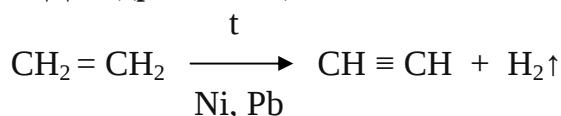
5.3.3. Способы получения.

В природе в свободном состоянии не встречаются, их получают химическими методами:

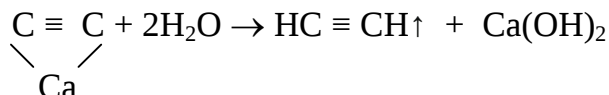
1. Метановый способ. Ацетилен получают в промышленности путём высокотемпературного крекинга природного газа- метана:



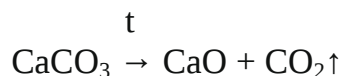
2. Дегидрогенизация алкенов



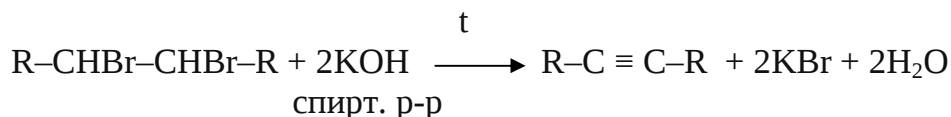
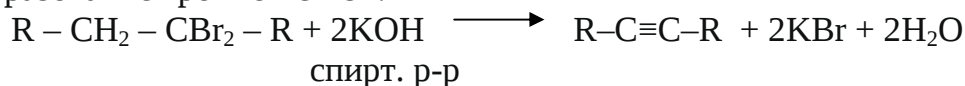
3. Карбидный способ. В лаборатории ацетилен получают гидролизом некоторых карбидов, например, гидролизом карбида кальция (CaC_2):



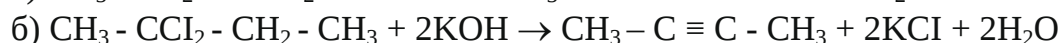
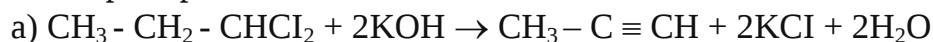
Карбид кальция получают взаимодействием оксида кальция, образовавшегося при обжиге (термическом разложении) карбоната кальция с углём:



4. Способ дегидрогалогенирования. При воздействии на дигалогенопроизводное, в котором атомы галогенов находятся при соседних атомах углерода (или при одном и том же атоме) спиртового раствора щёлочи происходит отщепление двух молекул галогеноводорода и образование тройной связи:



Например:



5.3.4. Физические свойства

Ацетиленовые углеводороды, содержащие в молекуле от двух до четырёх углеродных атомов (при обычных условиях), - газы, начиная с C_5H_8 до $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ - жидкости с характерным запахом, а высшие алкины (от $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ и выше) - твёрдые вещества, плохо растворимые в воде. С увеличением молекулярной массы увеличивается температура кипения и плавления алкинов. Физические свойства некоторых алкинов сведены в табл. 9.

Таблица 9

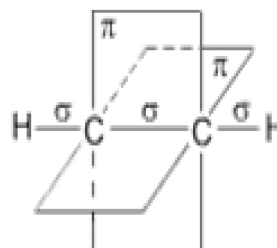
Физические свойства некоторых алкинов

Название	Формула	t°пл., °C	t°кип., °C	Плотность г/см ³
Ацетилен	HC≡CH	-80,8	-83,6	0,565 ¹
Метилацетилен	CH ₃ -C≡CH	-102,7	-23,3	0,670 ¹
Бутин-1	C ₂ H ₅ -C≡CH	-122,5	8,5	0,678 ²
Бутин-2	CH ₃ -C≡C-CH ₃	-32,3	27,0	0,691
Пентин-1	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -C≡CH	-98,0	39,7	0,691
Пентин-2	CH ₃ -CH ₂ -C≡C-CH ₃	-101,0	56,1	0,710
3-метилбутин-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	28,0	0,665

¹ При температуре кипения, ² При 0°C.

5.3.5. Химические свойства

Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Это означает, что каждый атом углерода обладает двумя гибридными *sp*- орбиталями, оси которых расположены на одной линии под углом 180° друг к другу, а две *p*- орбитали остаются негибридными. По одной из двух гибридных орбиталей каждого атома углерода взаимно перекрываются, приводя к образованию σ - связи между атомами углерода. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь перекрывается с *s*- орбиталью атома водорода, образуя σ - связь C–H.



Две негибридные *p*- орбитали каждого атома углерода, расположенные перпендикулярно друг другу и перпендикулярно направлению σ - связей, взаимно перекрываются и образуют две π - связи.

Таким образом, тройная связь характеризуется сочетанием одной σ - и двух π - связей.

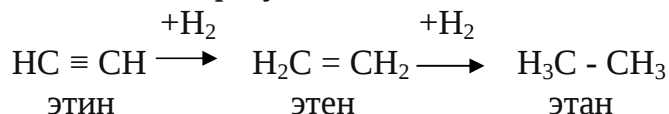
Химические свойства алкинов определяются наличием тройной связи. Для алкинов характерны все реакции присоединения, свойственные алкена, однако у них после присоединения первой молекулы реагента остаётся ещё одна π - связь (алкин превращается в алкен), которая вновь может вступать в реакцию присоединения со второй молекулой реагента. Алкины способны также вступать в реакции, замещения, полимеризации и окисления.

1. Реакции присоединения.

Эти реакции протекают ступенчато: с присоединением одной молекулы реагента тройная связь вначале переходит в двойную с образованием производных олефинов, а затем, по мере дальнейшего присоединения, - в одинарную с образованием парафинов.

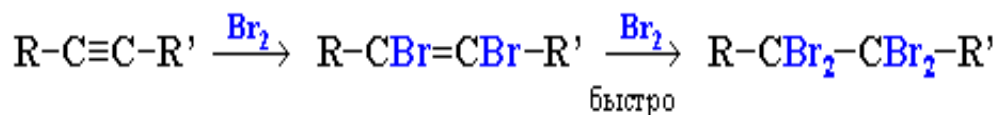
а) Гидрирование (присоединение водорода)

Реакция протекает в тех же условиях, что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью (катализаторы Pt, Pd, Ni). При восстановлении алкинов вначале образуются алкены, а затем - алканы:

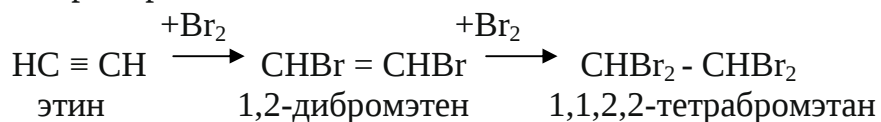


б) Галогенирование (присоединение галогенов)

Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов (первая π - связь разрывается труднее, чем вторая):



Например:

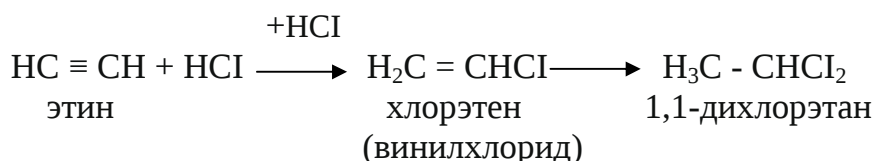


Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция).

в) Гидрогалогенирование (присоединение галогенводородов)

Присоединение галогеноводородов также идёт по электрофильному механизму. Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяется правилом Марковникова:



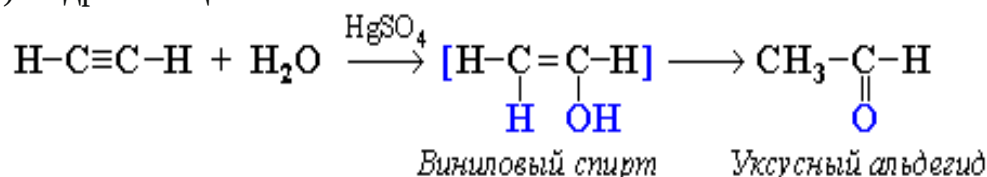


Винилхлорид является исходным веществом (мономером) в производстве поливинилхлорида (ПВХ).

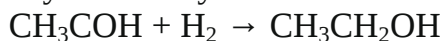
г) **Гидратация** (присоединение воды) - **реакция М.Г.Кучерова**, 1881 г.

Присоединение идёт в присутствии катализатора-соль ртути (II), либо над гетерогенными катализаторами:

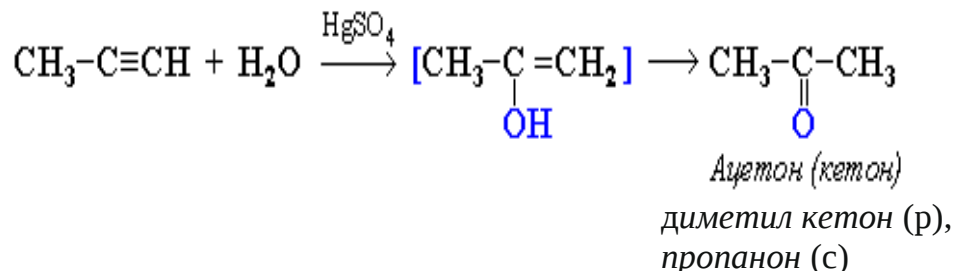
1) гидролиз ацетилена



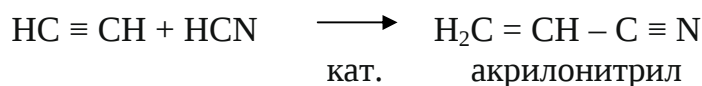
Этой реакцией в промышленности из ацетилена получают уксусный альдегид, а из него при восстановлении - этиловый спирт, а при окислении - уксусную кислоту.



2) При гидролизе гомологов ацетилена получают кетоны.

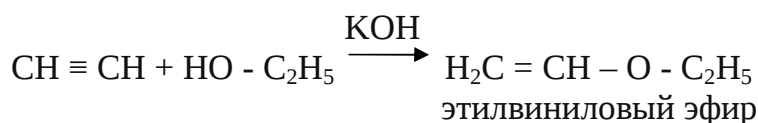


д) **Присоединение синильной кислоты в присутствии солей меди**



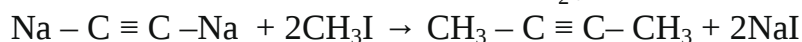
Акрилонитрил - ценный продукт. Он используется в качестве мономера для получения синтетического волокна - акрилана (**нитрон**).

е) **Присоединение спиртов**. В результате этой реакции образуются простые виниловые эфиры (**реакция А.Е. Фаворского**):



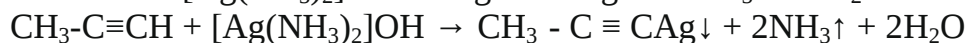
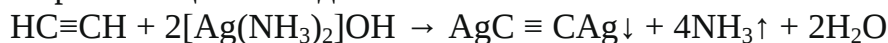
2. Реакции замещения.

Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью ($R-C \equiv C-H$) (алкины-1) вследствие полярности связи $C(sp)-H$ проявляют слабые кислотные свойства: атомы водорода могут замещаться атомами металла (реакция металлизации), образуя соли - ацетилениды:

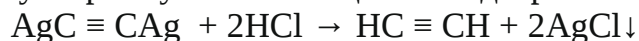


Ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов используются для получения гомологов ацетилена.

При взаимодействии ацетилена (или $R-C \equiv C-H$) с аммиачным раствором оксида серебра или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:



Образование белого осадка ацетиленида серебра (или красно-коричневого ацетиленида меди) служит *качественной реакцией* на концевую тройную связь. Ацетилениды разлагаются при действии кислот:



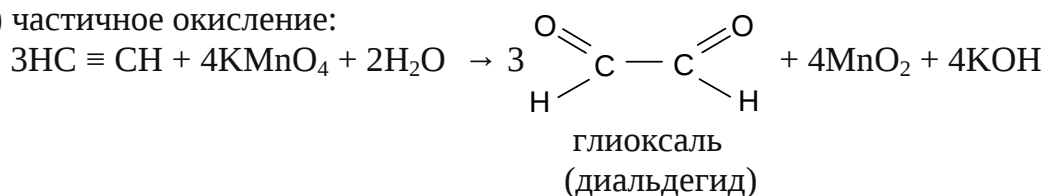
Если тройная связь находится не на конце цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются:



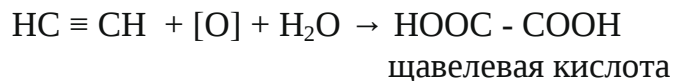
3. Реакция окисления.

Ацетилен и его гомологи легко окисляются перманганатом калия с разрывом тройной связи. Эта реакция является качественной на кратные (двойные и тройные) связи:

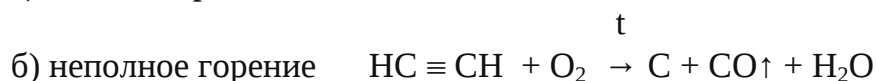
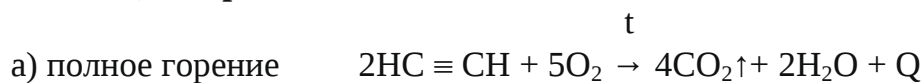
а) частичное окисление:



б) полное окисление



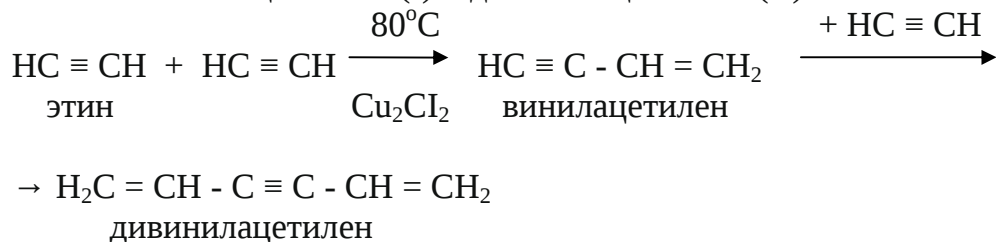
4. Реакция горения.



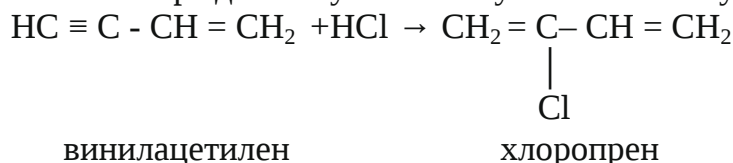
5. Полимеризация

В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причём в зависимости от условий образуются различные продукты – линейные или циклические:

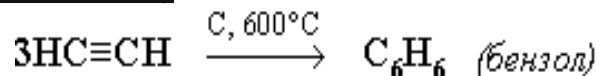
а) Так, под действием водного раствора CuCl и NH_4Cl (комплексных солей меди) ацетилен димеризуется - линейная полимеризация с образованием винацетилена (I) и дивинацетилена (II)



Винацетилен обладает большой реакционной способностью; присоединяя хлороводород, он образует *хлоропрен*, используемый в качестве мономера для получения искусственного каучука:



б) При пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C происходит тримеризация ацетилена с образованием бензола (реакция **Н. Д. Зелинского**):



5.3.6. Отдельные представители

Ацетилен – в обычных условиях - газ без цвета, без запаха, мало растворим в воде, хорошо - в ацетоне. На воздухе горит сильно коптящим пламенем, а при горении в кислороде ацетилен создаёт высокотемпературное пламя (до 3500°C). Смесь ацетилена с кислородом или воздухом взрывоопасны, поэтому ацетилен хранят и транспортируют в специальных баллонах. Эти баллоны заполняют пористым материалом, который пропитывают ацетоном. Ацетилен - ценный продукт для химической промышленности. Из него получают синтетический каучук, уксусный альдегид и уксусную кислоту, этиловый спирт и многие другие вещества. Ацетилен используется для получения самых разнообразных органических веществ, для сварки металлов

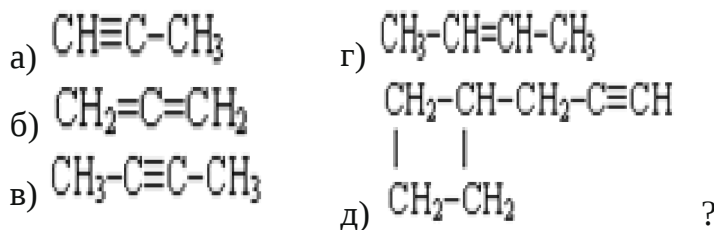
Винацетилен – бутен-1-ин-3 $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ – газ с неприятным запахом. При восстановлении образует бутадиен-1,3, а при присоединении HCl – 2-хлорбутадиен (хлоропрен).

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

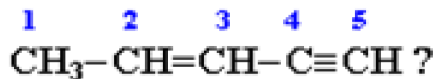
- Какие вещества относятся к углеводородам ряда ацетилена?
- Какая изомерия характерна для алкинов?
- Как получают ацетилен в лаборатории и в промышленности, его применение?
- Какие химические свойства характерны для алкинов?
- В чём сущность реакций М.Г. Кучерова и Н.Д. Зелинского?
- Назвать по систематической и рациональной номенклатуре следующие соединения:
 - а) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$
 - б) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$
 - в) $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 - г) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
- Назовите вещества, которые получены на первом и втором этапе синтеза, протекающего по схеме:
 $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{хлорэтан}$
- Составьте формулы изомеров гептина и назовите их по систематической и рациональной номенклатуре
- С помощью каких реагентов можно осуществить следующие превращения: а) карбид алюминия $\rightarrow$ этилбромид; б) н-пропилбромид $\rightarrow$ 1,1,2,2-тетрабромпропан; в) пентен-1 $\rightarrow$ пропилацетилен; г) 3,3-диметилбутен-1 $\rightarrow$ 3,3-диметилбутин-1; д) гексен-1 $\rightarrow$ бутилацетилен; е) бутин-1 $\rightarrow$ бутин-2?
- Напишите структурные формулы изомеров ацетиленового ряда с плотностью паров по кислороду 1,69.
- На основании термохимического уравнения реакции полного сгорания ацетилена
 $2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2700 \text{ кДж.}$
Рассчитайте, сколько теплоты выделится, если будет израсходовано а) 13 г ацетилена; б) 0,5 моль ацетилена; в) 100 м³ ацетилена

ТЕСТЫ

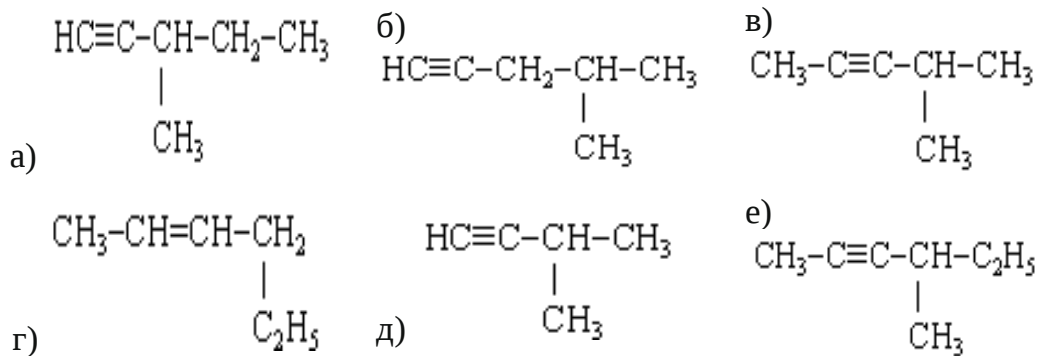
1. Состав алкинов отражает общая формула . . .
 А) C_nH_{2n} В) C_nH_{2n+2} С) C_nH_{2n-2} Д) C_nH_{2n-6}
2. Какие из приведенных соединений относятся к алкинам:



- А) а, б, в В) б, в, г С) а, в, д Д) а, в
3. Тройная связь является сочетанием . . .
 А) трех σ -связей
 В) одной σ - и двух π -связей
 С) двух σ - и одной π -связи
 Д) трех π -связей
4. Сколько структурных изомеров имеет гексин?
 А) три В) семь С) шесть Д) пять
5. Какова гибридизация атомов углерода в следующей молекуле:

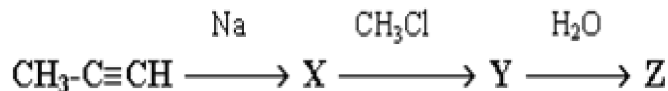


- А) 1 – sp^3 , 2 – sp^2 , 3 – sp^2 , 4 – sp , 5 – sp
 В) 1 – sp , 2 – sp^2 , 3 – sp^2 , 4 – sp , 5 – sp^3
 С) 1 – sp^3 , 2 – sp , 3 – sp , 4 – sp^2 , 5 – sp^2
 Д) 1 – sp^2 , 2 – sp^3 , 3 – sp^3 , 4 – sp , 5 – sp
6. Изомерами 3-метилпентина-1 являются . . .

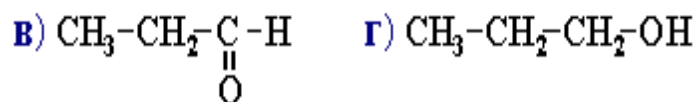
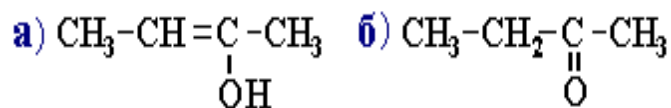


- А) а, в В) б, в С) г, д Д) д, е

7. В схеме превращений

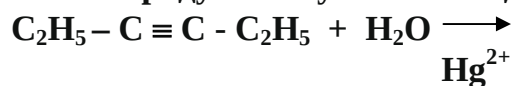


продукт Z имеет формулу:



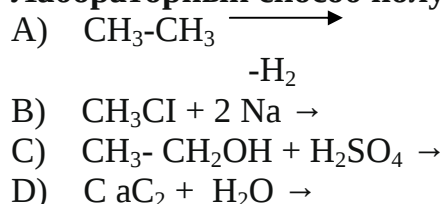
A) а B) б C) в D) г

8. Какой продукт получается по данной реакции:



A) альдегид B) двухатомный спирт
C) кислота D) кетон

9. Лабораторный способ получения ацетилен:



10. Дать название по систематической номенклатуре α-метил β-изопропилацетилен.

A) 1,3-диметилбутен-1
B) 3- метилпентен -2
C) 2- метилпентин-3
D) 4 –метилпентин -2

11. Какой вид изомерии между соединениями: гексин -1, гексин -2, гексин -3?

A) изомерия положения двойной связи
B) изомерия цепи
C) изомерия положения функциональной группы
D) изомерия положения тройной связи

12. Сколько σ и π- связей в молекуле бутин -1?

A) 7σ и 1π B) 9σ и 2π C) 4σ и 1π D) 6σ и 2π

13. Как называется продукт полного окисления ацетилен?

A) уксусная кислота B) глиоксаль
C) щавелевая кислота D) уксусный альдегид

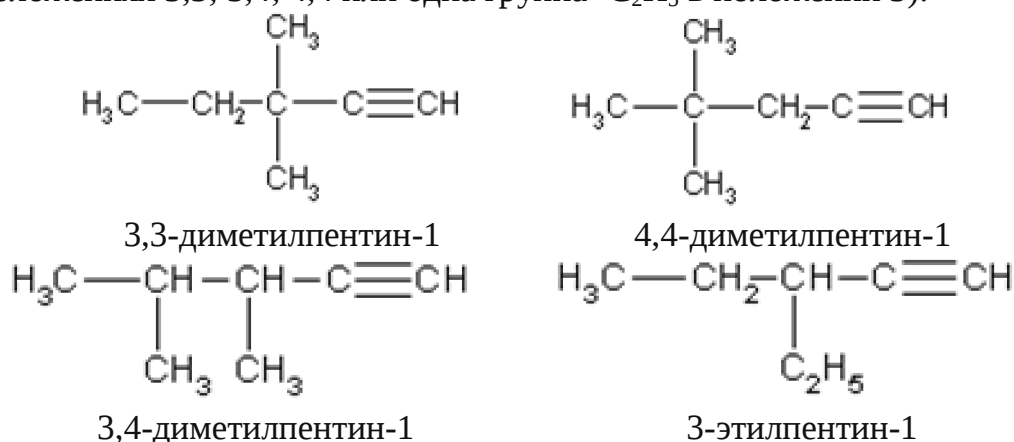
14. Какие из перечисленных ниже углеводородов способны образовывать ацетилениды?
- 1) бутилацетилен 2) диэтилацетилен
3) 4-метилпентин-1 4) диметилацетилен
A) 1,2 B) 1,3 C) 2,4 D) 1,4
15. При взаимодействии какого карбида с водой образуется ацетилен?
- A) карбид алюминия
B) карбид серебра
C) карбид лития
D) карбид кальция
16. Плотность паров алкина по водороду равна 34. Его плотность по воздуху:
- A) 2,34 B) 1,86 C) 1,38 D) 0,90
17. С какими из перечисленных веществ в соответствующих условиях реагирует пропин: 1) водород, 2) этен, 3) вода, 4) бром, 5) метан, 6) хлороводород
- A) 1,2,3,4 B) 1,3,4,6 C) 2,3,5,6 D) 1,4,6
18. С помощью какого реагента можно отличить пентин-1 от пентена-1?
- A) бромная вода
B) аммиачный раствор оксида серебра
C) раствор бромоводорода
D) водный раствор перманганата калия
19. Укажите катализатор реакции Кучерова:
- A) серная кислота B) платина
C) сульфат ртути (II) D) хлорид алюминия
20. Тепловой эффект реакции горения ацетилена 1300 кДж/моль. Сумма коэффициентов в термохимическом уравнении этой реакции равна:
- A) 6 B) 7 C) 13 D) 26
21. Название углеводорода с формулой
- $$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{C} \equiv \text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & & | & & & & | & & \\ & & \text{C}_2\text{H}_5 & & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$$
- A) 2-этил-5-метилгексин-3
B) 2-метил-5-этилгексин-3
C) 2,5-диметилгептин-3
D) 3,6-диметилгептин-4
22. Сколько граммов 80% - го технического карбида кальция CaC_2 потребуется для получения 2,8л ацетилена при н.у.?
- A) 10 г B) 20 г C) 30 г D) 40 г

Примеры решения задач

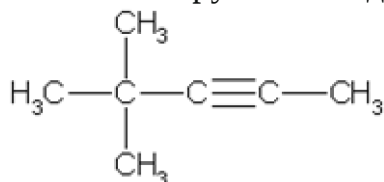
Задача 1. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.

Решение. Тройная связь в главной цепи может находиться в положениях 1 и 2: $C-C-C-C \equiv C$ $C-C-C \equiv C-C$

В первом случае возможны четыре структурных изомера (две группы $-CH_3$ в положениях 3,3; 3,4; 4,4 или одна группа $-C_2H_5$ в положении 3):



Во втором случае возможен единственный изомер, когда две метильные группы находятся в положении 4:

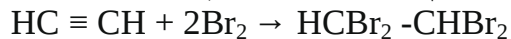


4,4-диметилпентин-2

Ответ. 5 изомеров.

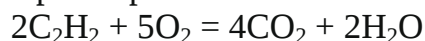
Задача 2. При пропускании смеси пропана и ацетилена через склянку с бромной водой масса склянки увеличилась на 1,3 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси углеводородов выделилось 14 л (н.у.) оксида углерода (IV). Определите массовую долю пропана в исходной смеси.

Решение. Ацетилен поглощается бромной водой:



1,3 г - это масса ацетилена. $\nu(C_2H_2) = 1,3/26 = 0,05$ моль.

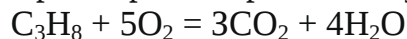
При сгорании этого количества ацетилена по уравнению



выделилось $2 \cdot 0,05 = 0,1$ моль CO_2 .

Общее количество CO_2 равно $14/22,4 = 0,625$ моль.

При сгорании пропана по уравнению



выделилось $0,625 - 0,1 = 0,525$ моль CO_2 , при этом в реакцию вступило $0,525/3 = 0,175$ моль C_3H_8 массой $0,175 \cdot 44 = 7,7$ г.

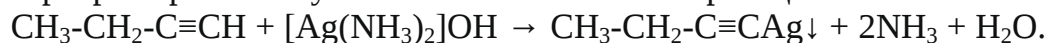
Общая масса смеси углеводородов равна $1,3 + 7,7 = 9,0$ г,

а массовая доля пропана составляет: $\omega(\text{C}_3\text{H}_8) = 7,7/9,0 = 0,856$, или 85,6%.

Ответ: 85,6% пропана

Задача 3. Как химическим путем выделить бутин-2 из его смеси с бутином-1?

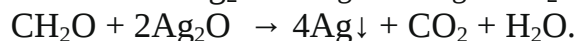
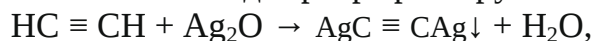
Решение. Смесь следует пропустить через аммиачный раствор оксида серебра. При этом бутин-1 поглотится за счет реакции



Бутин-2 не реагирует с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и улетучится в чистом виде.

Задача 4. Эквимольная смесь ацетилена и формальдегида полностью прореагировала с 69,6 г оксида серебра (аммиачный раствор). Определите состав смеси (в % по массе).

Решение. Оксид серебра реагирует с обоими веществами в смеси:



(Уравнения реакции записаны в упрощенном виде).

Пусть в смеси содержалось по x моль C_2H_2 и CH_2O . Эта смесь прореагировала с 69,6 г оксида серебра, что составляет $69,6/232 = 0,3$ моль.

В первую реакцию вступило x моль Ag_2O , во вторую — $2x$ моль Ag_2O , всего — 0,3 моль, откуда следует, что $x = 0,1$.

$m(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,1 \cdot 26 = 2,6$ г; $m(\text{CH}_2\text{O}) = 0,1 \cdot 30 = 3,0$ г; общая масса смеси равна $2,6 + 3,0 = 5,6$ г. Массовые доли компонентов в смеси равны:

$\omega(\text{C}_2\text{H}_2) = 2,6/5,6 = 0,464$, или 46,4%; $\omega(\text{CH}_2\text{O}) = 3,0/5,6 = 0,536$, или 53,6%.

Ответ. 46,4% ацетилена, 53,4% формальдегида.

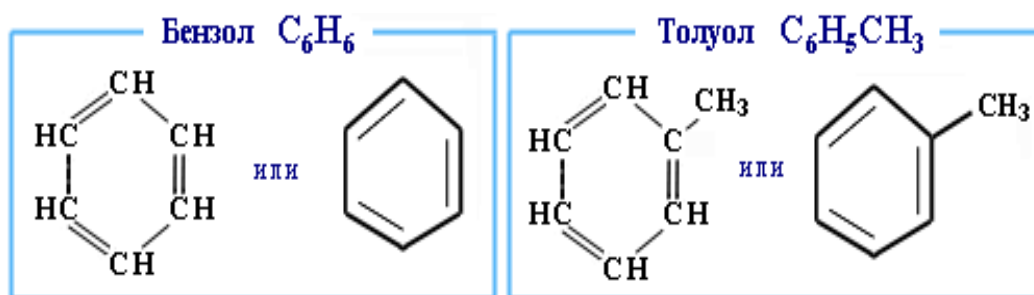
Глава 6. Ароматические углеводороды

6.1. Основные понятия

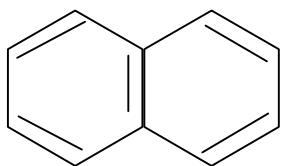
Арены или ароматические углеводороды – это соединения, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные ядра) с особым характером химических связей.

Простейшие представители:

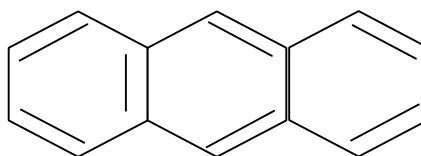
одноядерные арены:



многоядерные арены: нафталин $C_{10}H_8$, антрацен $C_{14}H_{10}$ и др.



нафталин



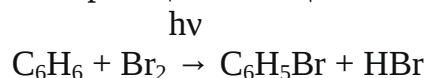
антрацен

Термин «ароматические соединения» возник во второй половине XIX века в связи с тем, что некоторые представители этого ряда веществ имели приятный запах. В дальнейшем оказалось, что все эти вещества содержали бензольное кольцо. Поэтому ароматические стали называть все соединения, молекулы которых содержат кольцо бензола.

Бензол представляет собой бесцветную, легкоподвижную жидкость с температурой кипения $80,1^{\circ}C$, застывающую при охлаждении в бесцветные кристаллы с температурой плавления $5,53^{\circ}C$, обладает своеобразным запахом. Легко воспламеняется и горит коптящим пламенем.

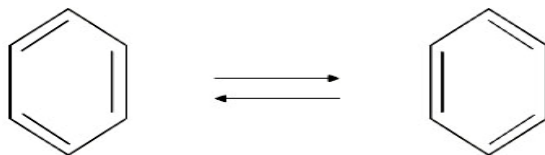
Судя по суммарной формуле, можно предположить, что бензол является сильно ненасыщенным соединением, аналогичным, например, ацетилену. Однако, химические свойства бензола не подтверждают такого предположения. Так, при обычных условиях бензол не даёт реакций, характерных для непредельных углеводородов: не вступает в реакции присоединения, не обесцвечивает раствор перманганата калия $KMnO_4$.

При определённых условиях аналогично предельным углеводородам вступает в реакции замещения:



6.2. Строение бензола

Бензол получил Бертло в 1851 г. Структурную формулу бензола впервые предложил в 1865г. немецкий химик Август Кекуле. Он предположил, что она представляет собой циклическую систему из шести углеродных атомов с чередующимися одинарными и двойными связями. Одинарные и двойные связи меняют своё расположение (непрерывно перемещаются), т.е. в цикле молекулы бензола нет трёх двойных связей, и выдвинул идею *осцилляции связей*:



Исследования бензола показали, что в молекуле бензола нет обычных двойных и одинарных углерод–углеродных связей. Все эти связи в нем равноценны, эквивалентны, т.е. являются как бы промежуточными "полуторными" связями, характерными только для бензольного ароматического ядра. Оказалось, что в молекуле бензола все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости, причем атомы углерода находятся в вершинах правильного шестиугольника с одинаковой длиной связи между ними, равной 0,139 нм, и все валентные углы равны 120°. Такое расположение углеродного скелета связано с тем, что все атомы углерода в бензольном кольце имеют одинаковую электронную плотность и находятся в состоянии sp^2 - гибридизации. Это означает, что у каждого атома углерода одна s - и две p - орбитали гибридизованы, а одна p - орбиталь негибридная. Три гибридных орбитали перекрываются: две из них с такими же орбиталями двух смежных углеродных атомов, а третья – с s -орбиталью атома водорода. Подобные перекрывания соответствующих орбиталей наблюдаются у всех атомов углерода бензольного кольца, в результате чего образуются двенадцать σ - связей, расположенных в одной плоскости.

Четвёртая негибридная гантелеобразная p - орбиталь атомов углерода расположена перпендикулярно плоскости направления σ -связей. Она состоит из двух одинаковых долей, одна из которых лежит выше, а другая – ниже упомянутой плоскости. Каждая p -орбиталь занята одним электроном. p -орбиталь одного атома углерода перекрывается с p -орбиталью соседнего атома углерода, что приводит, как и в случае

этилена, к спариванию электронов и образованию дополнительной π -связи. Однако, в случае бензола перекрывание не ограничивается только двумя орбиталями, как в этилене: p -орбиталь каждого атома углерода одинаково перекрывается с p -орбиталями двух смежных углеродных атомов. В результате образуются два непрерывных электронных облака в виде торов, одно из которых лежит выше, а другое – ниже плоскости атомов (тор – это пространственная фигура, имеющая форму бублика или спасательного круга).

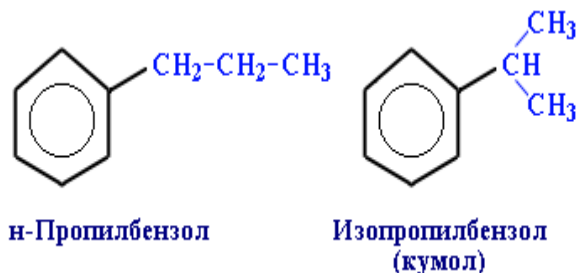
Иными словами, шесть p -электронов, взаимодействуя между собой, образуют единое π -электронное облако, которое изображается кружочком внутри шестичленного цикла:



6.3. Изомерия и номенклатура.

Структурная изомерия:

- 1) положения заместителей для *ди*-, *три*- и *тетра*-замещенных бензолов (например, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы);
- 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода:



- 3) изомерия заместителей R , начиная с $R = C_2H_5$.

Например, молекулярной формуле C_8H_{10} соответствует 4 изомера: три ксилола $CH_3-C_6H_4-CH_3$ (*о*-, *м*-, *п*-) и этилбензол $C_6H_5-C_2H_5$.

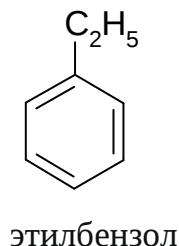
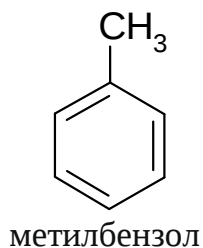
Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

Гомологи бензола – соединения, образованные заменой одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные радикалы (R). В гомологах бензола заместителем является радикал предельных углеводородов с открытой цепью углеродных атомов с открытой цепью углеродных атомов (**алкил**). Он носит название боковой цепи.

Гомологический ряд бензола имеет общую формулу C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$)

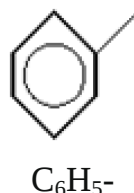
Названия углеводородов ряда бензола по рациональной номенклатуре составляются от названия радикалов боковых цепей с добавлением окончания “бензол”.

Например:



$C_6H_4(CH_3)_2$ - диметил бензол

Эти же углеводороды можно рассматривать как производные соответствующего углеводорода жирного ряда, у которого один атом водорода замещён на одновалентный радикал бензола - фенил

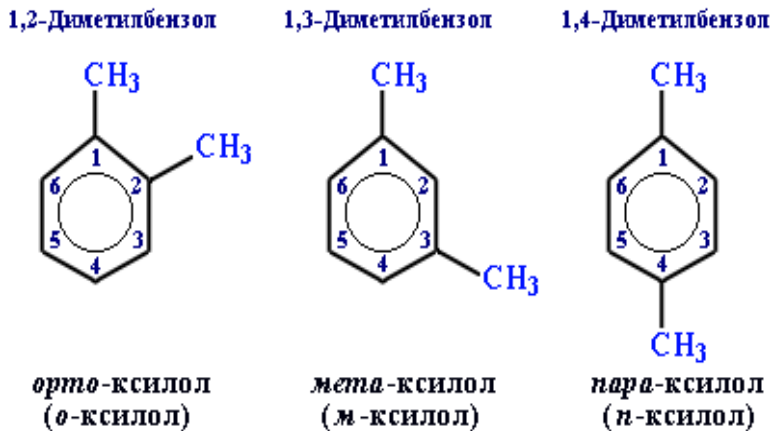


Поэтому метилбензол можно назвать и как фенил метан, этилбензол как фенил этан. Двухвалентный радикал $-C_6H_4$ носит название фенилен.

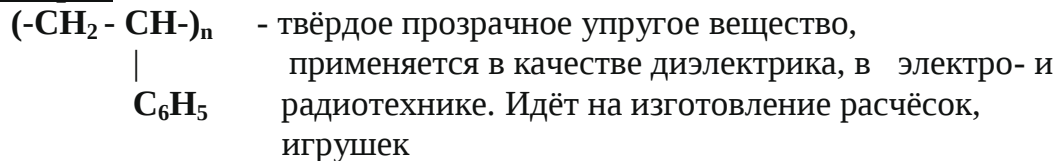
Некоторые гомологи бензола имеют тривиальные названия. Так, например, метил бензол- толуол, диметил бензол - ксилол, триметил бензол- мезитилен и т.д. Одновалентные радикалы ароматических углеводородов имеют общее название – «арилы». Из них наиболее распространены в номенклатуре органических соединений два: C_6H_5- (фенил) и $C_6H_5CH_2-$ (бензил).

При наличии в бензольном кольце одного заместителя изомеров не может быть, так как все углеродные атомы в бензоле равноценны. В зависимости от расположения двух и более заместителей относительно друг друга в ароматическом ряду имеет место изомерия. Так, диметил бензол $C_6H_4(CH_3)_2$ или ксилол может существовать в виде трёх изомеров. Для обозначения положения заместителей в бензольном кольце атомы нумеруют.

Для дизамещенных бензолов $R-C_6H_4-R$ используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками: **орто-** (*о-*) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. 1,2-; **мета-** (*м-*) заместители через один атом углерода (1,3-); **пара-** (*п-*) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-).



Известны ароматические соединения, в боковой цепи которых имеются радикалы непредельных углеводородов. Если, например, атом водорода замещён на радикал винил, образуется **винилбензол**, или **стирол** $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$. Это бесцветная жидкость с приятным запахом, легче воды, сохраняет свойства непредельных углеводородов: обесцвечивает перманганат калия, бромную воду (реакции протекают за счёт двойной связи в радикале). Стирол легко полимеризуется, образуя **полистирол**

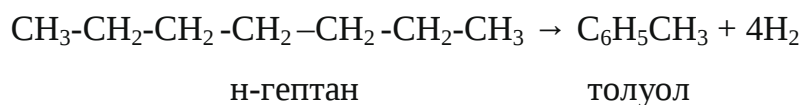
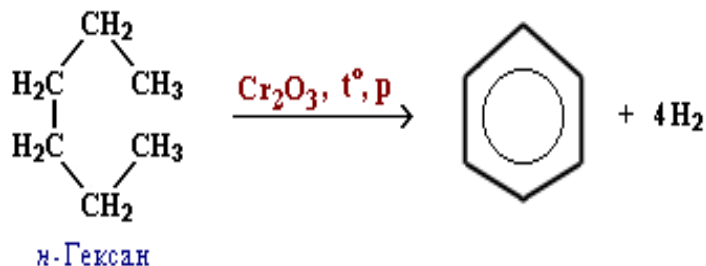


6.4. Способы получения

1. Основными природными источниками ароматических углеводородов являются нефть, каменный уголь, а также газы, образующиеся при коксовании угля.

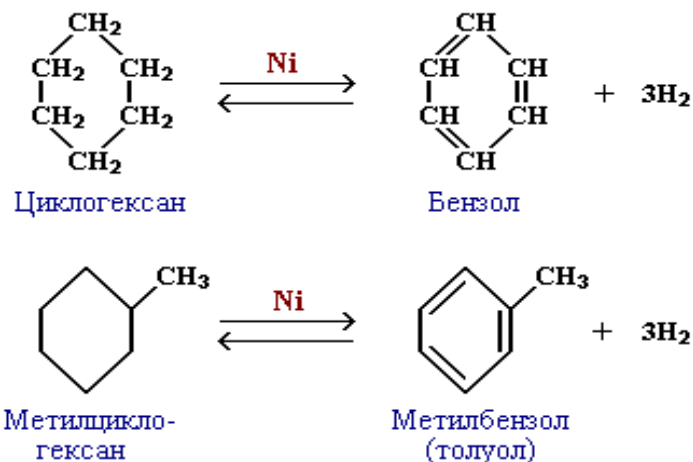
2. Ароматизация нефти:

а) дегидроциклизация (дегидрирование и циклизация) **алканов**, начиная с гексана, в присутствии катализатора

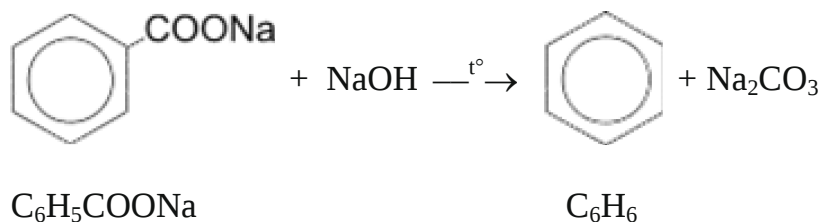


б) дегидрирование циклоалканов (реакция Н. Зелинского Николая Дмитриевича - начало XX века) - протекает при пропускании над катализатором (платина) при температуре $\approx 300^{\circ}\text{C}$

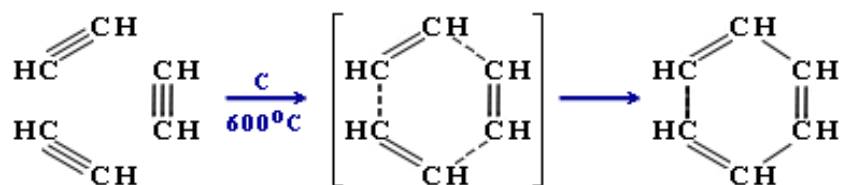
**Дегидрирование циклогексана
и его алкильных производных**



2. Сплавление солей ароматических кислот со щёлочью или натронной известью:

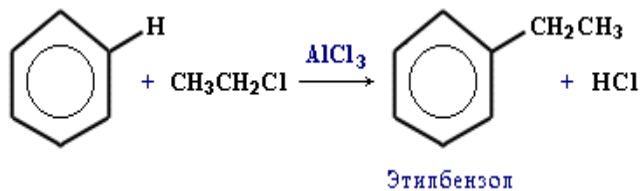


4. Тримеризация алкинов (реакция Зелинского) - через нагретую до 600°C трубку с активированным углём:

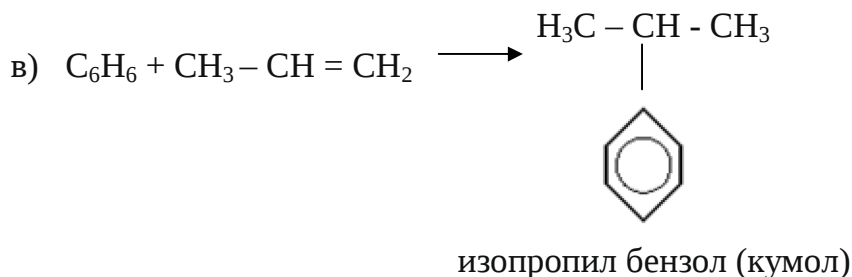
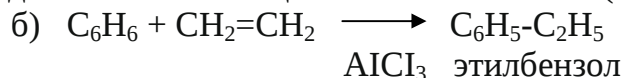


5. Методом получения гомологов бензола служит **реакция Фриделя -Крафтса-Густавсона** (1877 г.). Реакция заключается во взаимодействии бензола с галоидным алкилом или непредельными углеводородами в присутствии катализатора - безводного хлорида алюминия AlCl_3 :

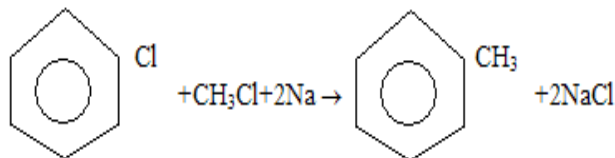
а)



При дегидрировании этилбензола образуется производное бензола с непредельной боковой цепью – винилбензол (стирол)



7. Реакция Вюрца - Фиттига - видоизменённый метод Вюрца.



6.5. Физические и химические свойства

Первые члены гомологического ряда бензола - бензол, толуол, ксилол, этилбензол – бесцветные летучие жидкости с характерным запахом, плотность меньше 1 г/мл. Ароматические углеводороды легче воды и в ней практически не растворяются, однако легко растворяются во многих органических растворителях – спирте, эфире, ацетоне. Сами являются хорошими растворителями органических веществ. Огнеопасны. Бензол токсичен (вызывает заболевание крови – лейкемию). В гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы углеводорода увеличиваются его температуры кипения, плавления и плотность. Горят коптящим пламенем. Физические свойства некоторых аренов представлены в табл. 10.

Таблица 10

Физические свойства некоторых аренов

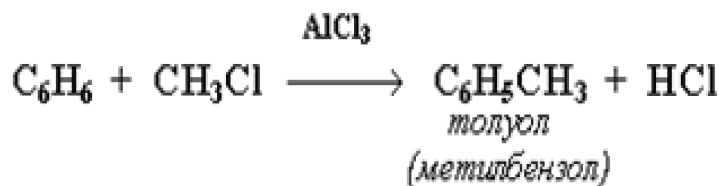
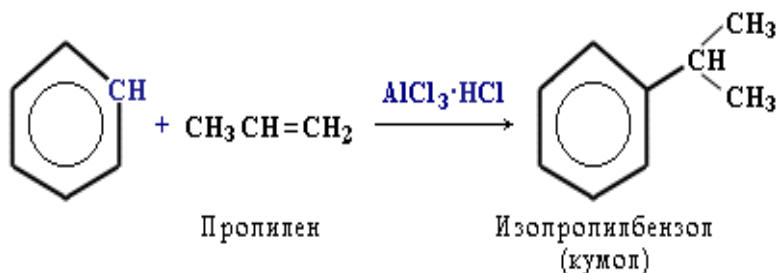
Название	Формула	t° пл., °C	t° кип., °C	Плотность, г/см ³
Бензол	C ₆ H ₆	+5,51	80,1	0,879
Толуол (метилбензол)	C ₆ H ₅ CH ₃	-95,01	110,62	0,867
Этилбензол	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	-95,0	136,2	0,867
Ксилол (диметилбензол):	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂			
орто-		-25,18	144,4	0,880
мета-		-47,87	139,1	0,864
пара-		13,26	138,35	0,861
Кумол (изопропилбензол)	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	-96,04	152,39	0,862
Стирол (винилбензол)	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	-30,6	145,2	0,907

Бензольное ядро обладает высокой прочностью. Арены с трудом окисляются и восстанавливаются. Будучи формально ненасыщенными соединениями, они не склонны вступать в реакции присоединения. Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, *реакции замещения* атомов водорода связанных с циклом.

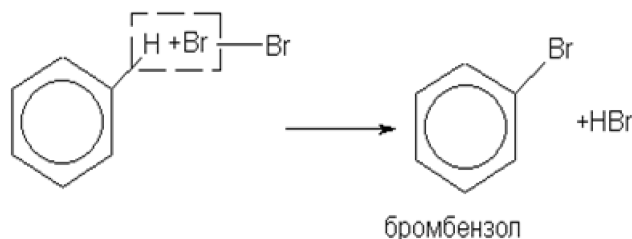
Реакции замещения в бензольном кольце.

Механизм реакций – электрофильное замещение.

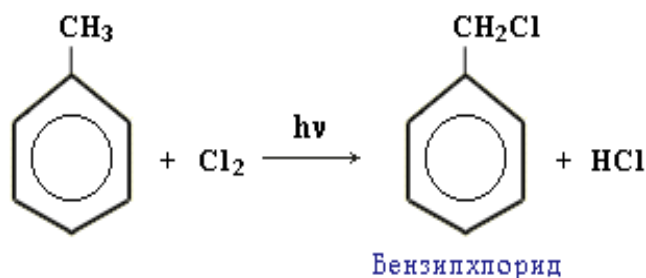
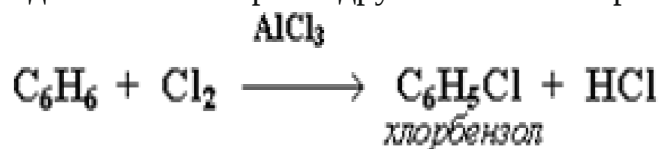
1. **Алкилирование** (реакция Фриделя-Крафтса)- образуются гомологи бензола. Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу происходит под действием алкилгалогенидов или алкенов в присутствии катализаторов (кислот Льюиса):

**Алкилирование бензола алкенами**

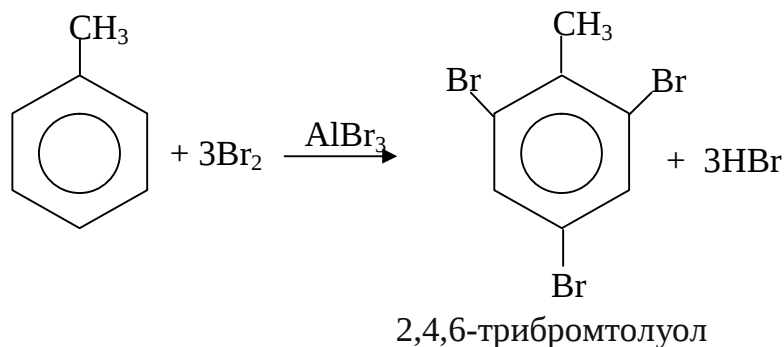
2. Галогенирование – Реакции замещения атомов водорода бензольного ядра протекают легче, чем у предельных углеводородов. В зависимости от условий замещение происходит либо в ядре, либо в боковой цепи и образуются галоидопроизводные ароматических соединений. Так, при взаимодействии бензола с бромом (в присутствии катализатора FeBr_2) атом водорода замещается атомом брома:



Бромбензол - бесцветная жидкость, нерастворимая в воде.
При взаимодействии с хлором - другой катализатор

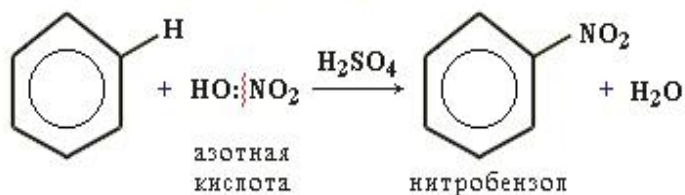


При бромировании толуола также замещаются три атома водорода:



3. Нитрование – бензол взаимодействует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот), при этом образуются нитросоединения ароматических углеводородов.

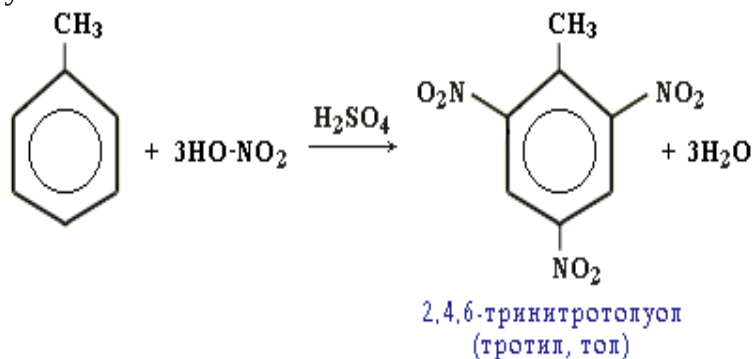
Схема реакции нитрования бензола



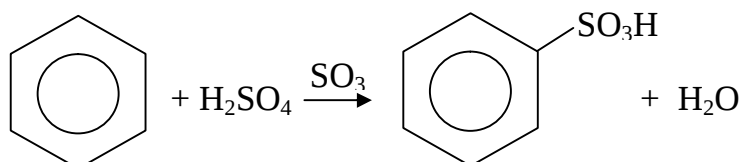
Нитробензол - бледно - жёлтая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля, нерастворима в воде, применяется в качестве растворителя, а также для получения анилина.

Гомологи бензола (алкилбензолы) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{R}$ более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом.

Например, при нитровании толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (70°C) происходит замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола:

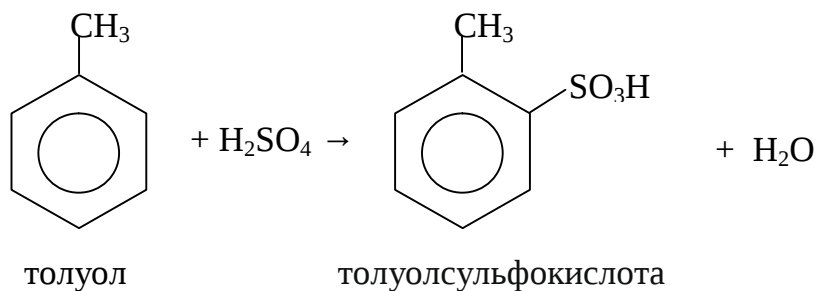


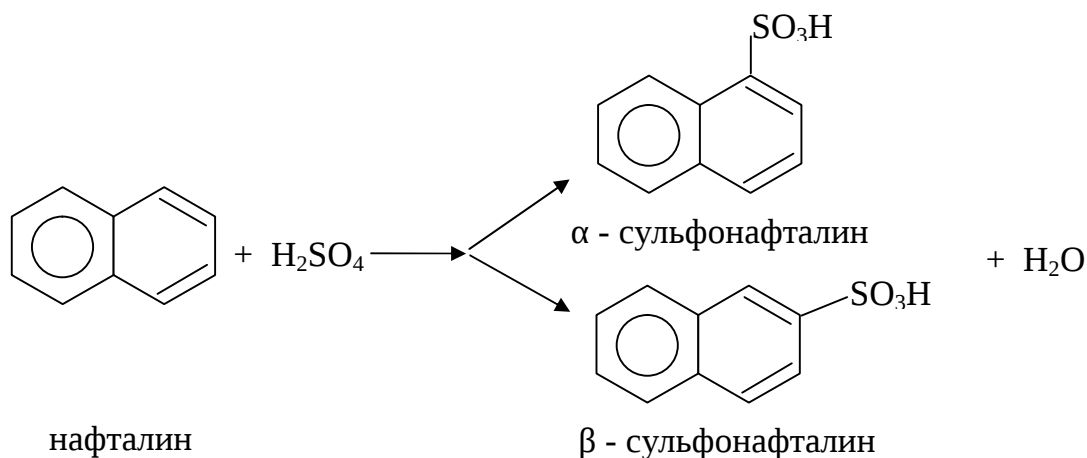
4. Сульфирование - реакция осуществляется концентрированной



серной кислотой или олеумом. В процессе реакции водородный атом замещается сульфогруппой, приводя к мономульфокислоте.

бензолсульфокислота





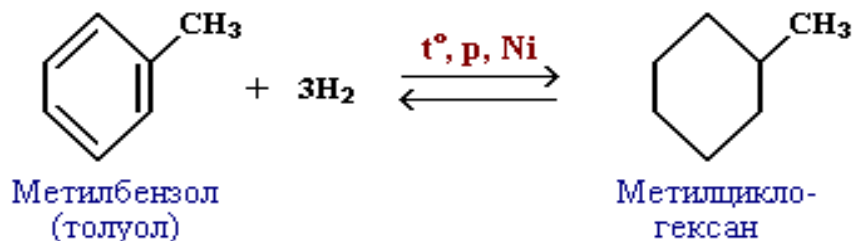
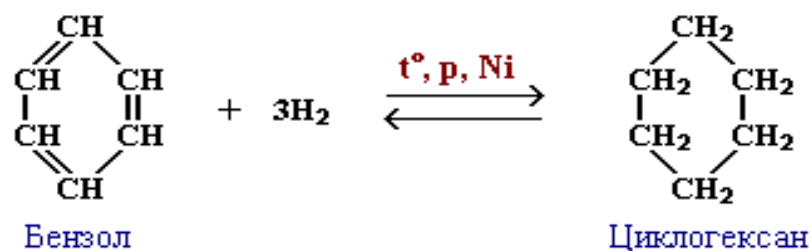
Реакции присоединения.

Протекают с большим трудом, необходимы условия - повышенная температура, давление, подбор катализаторов, световое облучение.

1. Гидрирование.

Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.

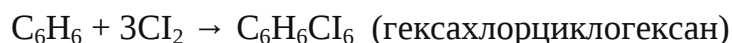
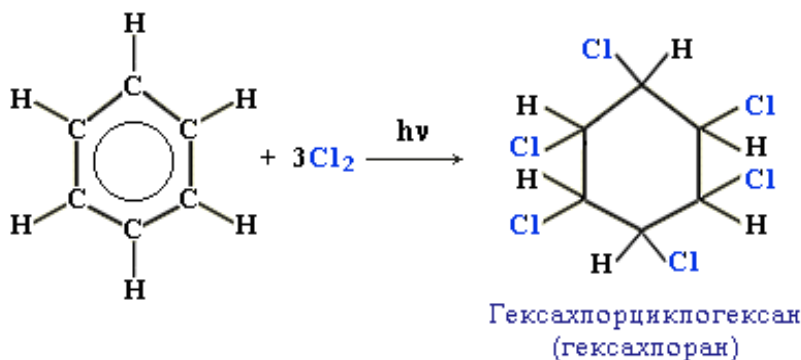
Гидрирование бензола и его гомологов



3. **Радикальное хлорирование.** В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовый свет, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. Практическое значение имеет радикальное хлорирование бензола

для получения "гексахлорана" (средство борьбы с вредными насекомыми).

Радикальное хлорирование на свету

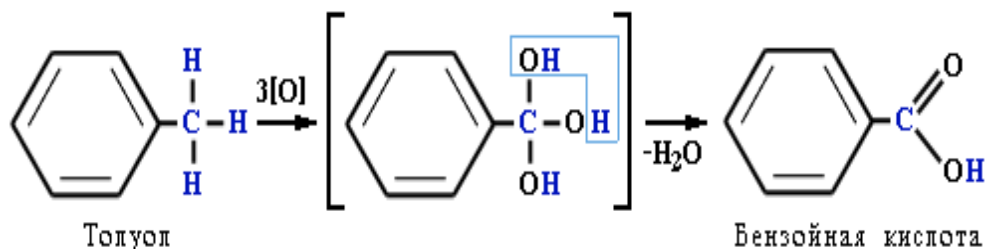
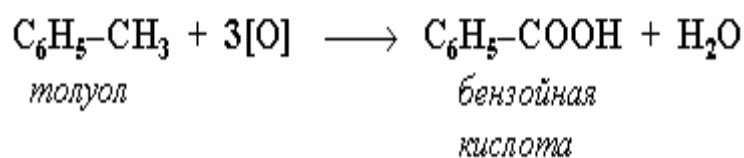


3. Бензол не присоединяет галогеноводороды и воду.

Реакции окисления.

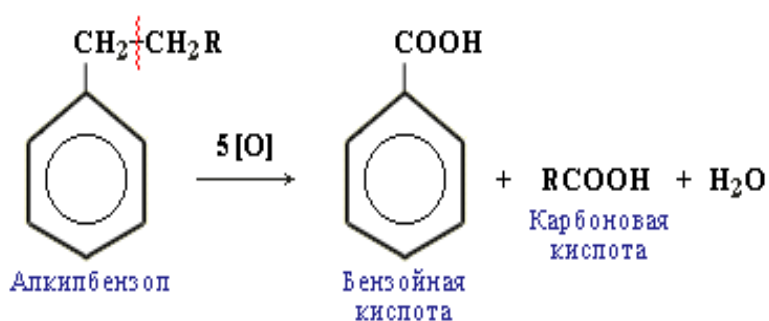
1. Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.), не обесцвечивает бромную воду. Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений.

В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко. При действии перманганата калия KMnO_4 и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи:



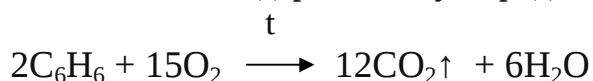
Окисление других гомологов (этилбензол, пропилбензол и т.д.) также приводит к образованию бензойной кислоты. Разрыв связи при этом происходит между двумя ближайшими к кольцу атомами углерода в боковой цепи.

Окисление алкилбензолов



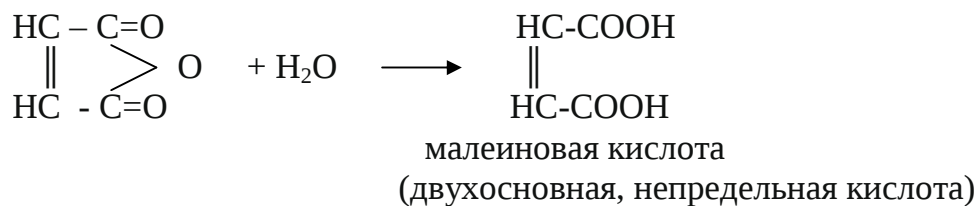
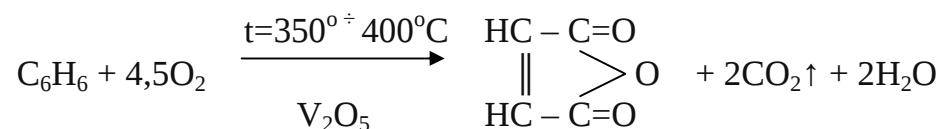
Алкильные группы в алкилбензолах окисляются легче, чем алканы. Это объясняется влиянием бензольного кольца на атомы в боковой цепи.

2. Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем, что обусловлено высоким содержанием углерода в их молекулах:



Бензол и его летучие гомологи образуют с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси.

3. Окисление кислородом воздуха при высокой температуре в присутствии катализатора - бензольное кольцо разрывается и образуется *малеиновый ангидрид*



Малеиновая кислота находит применение в производстве алкидных полимеров, полиэфиров, некоторых лекарственных веществ, красителей, пластификаторов и др.

6.6. Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце

Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.

Если в незамещённом бензоле C_6H_6 электронная плотность в кольце распределена равномерно, то в замещённом бензоле C_6H_5X под влиянием заместителя X происходит перераспределение электронов, и возникают области повышенной и пониженной электронной плотности. Это оказывает влияние на лёгкость и направление реакций электрофильного замещения. Место вступления нового заместителя определяется природой уже имеющегося заместителя.

По своему направляющему (ориентирующему) действию все заместители подразделяются на две **группы** в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного): электронодонорные и электроноакцепторные:

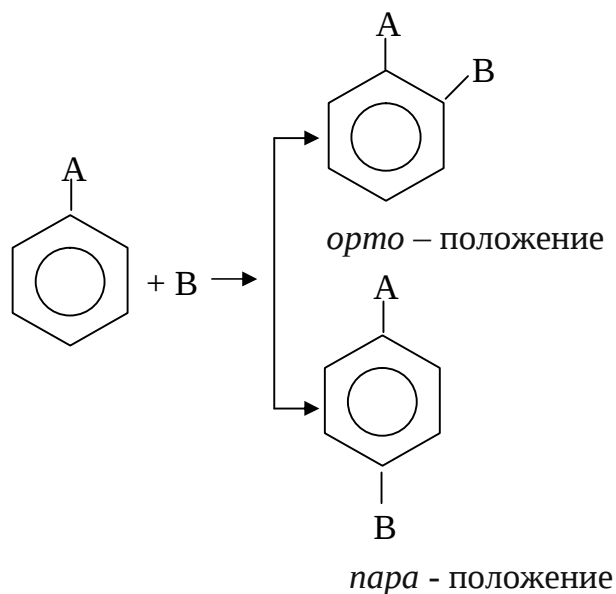
1) Заместители I-го рода - (*орто* - *пара* – ориентанты), обычно они имеют одинарные связи.

- C_nH_{2n+1}	- NH_2	- OH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	- Cl, - Br - I
алкилы	аминогруппа	гидроксогруппа	диметил- аминогруппа	галогены

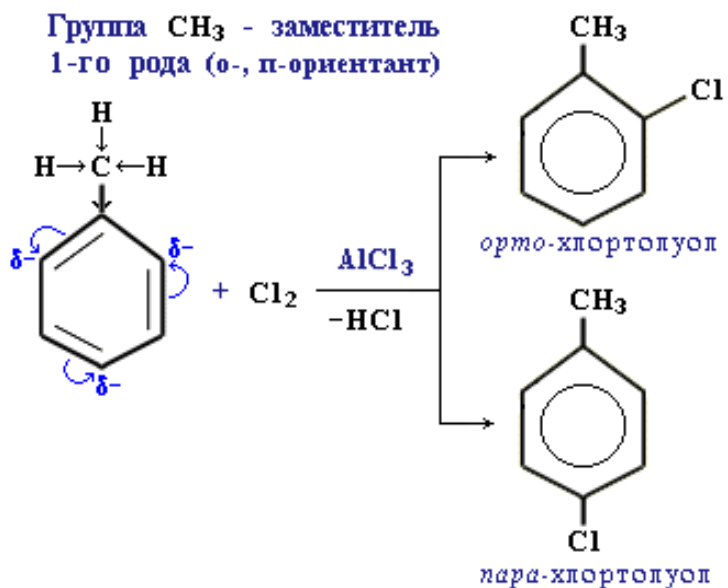
Это электронодонорные заместители, они проявляют +М и +I-эффект и, кроме галогенов, повышают электронную плотность в сопряженной системе, особенно на углеродных атомах в *орто*- и *пара*-положениях, что благоприятствует взаимодействию с электрофильными реагентами именно этих атомов. Они облегчают вступление второго заместителя.



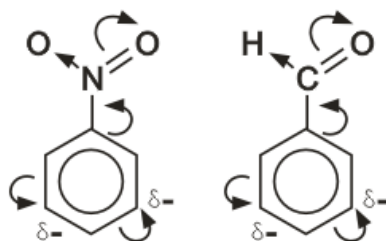
Особое место среди ориентантов 1-го рода занимают галогены, проявляющие электроноакцепторные свойства



A - заместитель I-го рода, B - вводимый заместитель

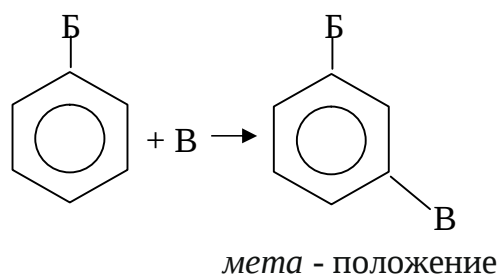


2) Заместители 2-го рода (мета-ориентанты), уменьшая в целом электронную плотность в бензольном кольце, снижают его активность в реакциях электрофильного замещения. Они проявляют -М-эффект и направляют последующее замещение преимущественно в *мета*-положение.



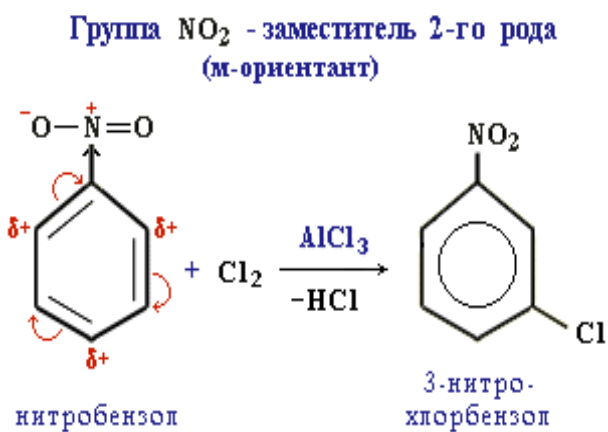
К ним относятся электроноакцепторные группы: нитрогруппа ($-\text{NO}_2$), нитрильная группа ($-\text{C}\equiv\text{N}$), карбоксильная группа ($-\text{COOH}$), сульфогруппа ($-\text{SO}_3\text{H}$). Обычно они имеют двойные или тройные связи.

Все заместители 2-го рода уменьшают активность бензольного кольца и затрудняют вступление второго заместителя.



Б - заместитель II рода, В - вводимый заместитель.

Например,



Лёгкость электрофильного замещения для соединений (приведённых в качестве примеров) уменьшается в ряду:

Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ > бензол C_6H_6 > нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

6.7. Применение

Ароматические углеводороды являются важным сырьем для производства различных синтетических материалов, красителей, физиологически активных веществ.

Бензол C_6H_6 – мало растворим в воде, смешивается во всех соотношениях со спиртами, эфирами, кетонами, является ценным сырьём химической промышленности. Потребляется в качестве исходного вещества для синтеза нитробензола, анилина, фенола, этилбензола, хлорбензола, изопропилбензола, стирола и др. Поэтому бензол является важнейшим сырьём в производстве синтетического каучука, пластмасс и широко применяется в фармацевтической промышленности. Бензол используется также в качестве растворителя многих органических соединений, в качестве добавки улучшает качество моторного топлива.

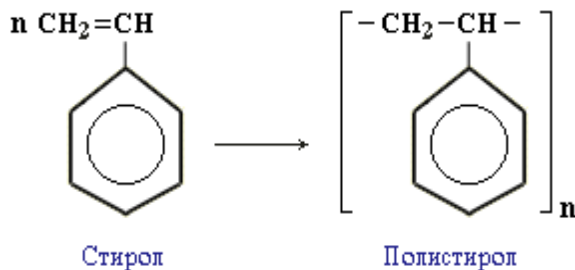
Толуол (метилбензол) $C_6H_5CH_3$ – бесцветная жидкость, с характерным запахом, легче воды, температура кипения $110,6^{\circ}C$. Применяется для производства взрывчатого вещества – тринитротолуола (**тротил**), для производства сахарина, фармацевтических препаратов, идёт на получение красителей, бензойной кислоты, а также используется в качестве растворителя.

Ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$ – бесцветная жидкость с характерным запахом. Технический ксилол представляет собой смесь трёх изомеров (орто-, мета- и пара-), кипящую при $t = 144^{\circ}C$ – о-ксилол, $t = 139^{\circ}C$ – м-ксилол, $t = 138^{\circ}C$ – пара-ксилол. Применяется как растворитель и исходный продукт для синтеза многих органических соединений. Большое практическое значение имеет *n*-ксилол, используемый для синтеза терефталевой кислоты, а также синтетического волокна – **лавсан**.

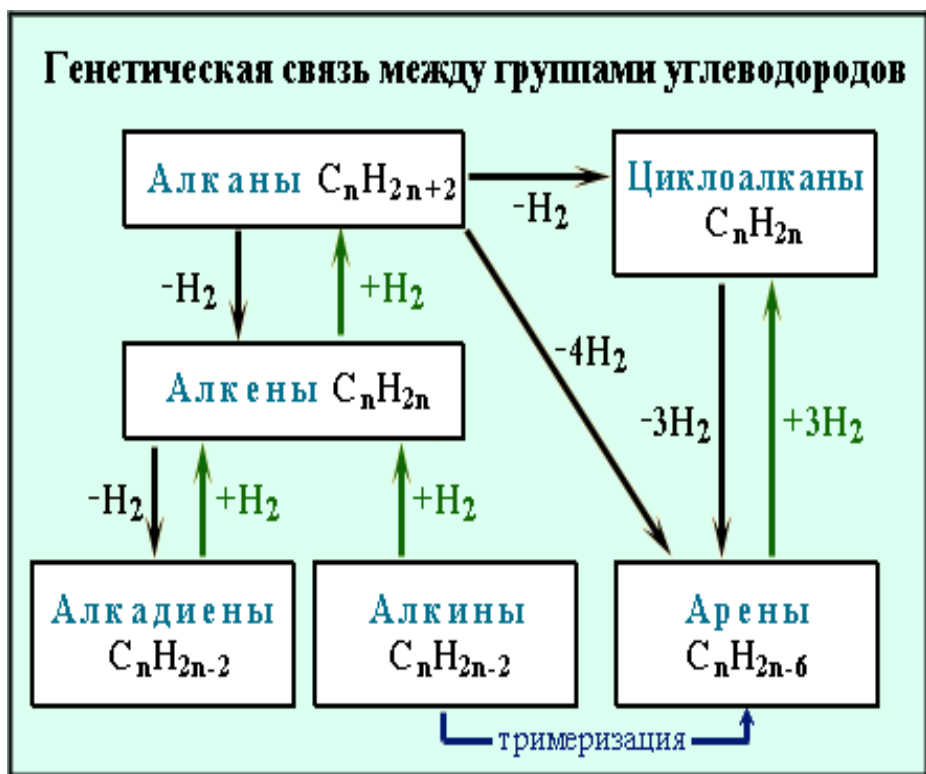
Изопропилбензол (кумол) – исходное вещество для получения фенола и ацетона.

Этилбензол – бесцветная жидкость, В больших количествах получается для переработки в стирол – исходное вещество для производства синтетического каучука и пластических масс.

Стирол (винилбензол или **фенилэтилен**) $C_6H_5-CH=CH_2$ – жидкость с приятным запахом, легче воды, легко полимеризуется, используется для получения ценного полимерного материала **полистирола**.



Изучение строения, химических свойств и способов получения углеводородом различных групп показывает, что все они генетически связаны между собой, т.е. возможны превращения одних углеводородом в другие:



Это позволяет осуществлять целенаправленный синтез заданных соединений, используя ряд необходимых химических реакций (цепочка превращений).

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

- Какие соединения называются ароматическими?
- Электронное строение бензола
- Правила замещения в бензольном ядре.
- Характерные реакции на бензол.
- Какой гомолог бензола применяется для получения волокна лавсан?
- С помощью какой реакции можно получить гомологи бензола. Напишите уравнения этих реакций на примере
- Где находят применение бензол и его гомологи?
- Напишите уравнение реакции получения тринитротолуола. Сколько граммов толуола потребуется для получения 113,5 г тринитротолуола (тротила), если выход продуктов реакции 80% от теоретического?
- Какой объём водорода при н.у. присоединяется к бензолу массой 234 г?
- Сколько граммов толуола получится при взаимодействии бензола массой 15,6 г с хлорметаном:
- Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 - а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$
 - б) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{бензол} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- Какой продукт образуется при действии хлора на бензол на солнечном свете? Напишите уравнение реакции.
- Какой объём ацетилена при н.у. необходим для получения бензола объёмом 886 мл (плотность 0,88 г/мл), если выход его составляет 75% от теоретического?
- Сколько граммов бензола прореагировало с бромом в присутствии бромида железа (III), если выделилось 224 мл бромоводорода (н.у.)? Ответ: 0,78 л
- Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить стирол, используя только неорганические соединения.

ТЕСТЫ

1. Какой тип гибридизации характерен для атомов углерода в молекуле бензола?

- A) sp^3 B) sp C) sp^3d D) sp^2

2. Какие арены изомерны друг другу:

а) *орто*-ксилол; б) этилбензол; в) метилбензол;

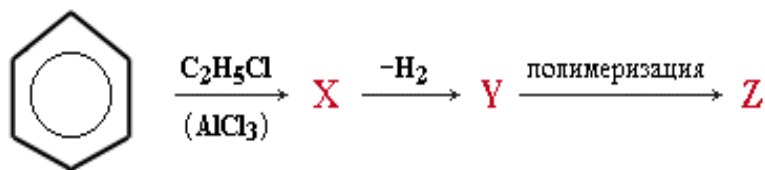
г) 1-метил-3-этилбензол;

д) *мета*-ксилол;

е) изопропилбензол?

- A) а, б, д B) а, г, е C) б, в, г D) а, в, е

3. В цепи превращений веществом Z является . . .



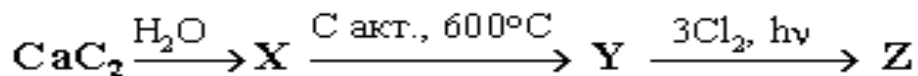
A) полипропилен

B) полистирол

C) поливинилхлорид

D) натуральный каучук

4. Какое вещество из образующихся в приведенной схеме превращений (X, Y или Z) используется как средство борьбы с вредными насекомыми? Назовите это соединение.



A) X – уксусная кислота

B) Y – бензол

C) Z – гексахлорциклогексан

D) Z – гексахлорбензол

5. Тривиальное название *p*-диоксибензол?

A) резорцин

B) фенол

C) гидрохинон

D) пирокатехин

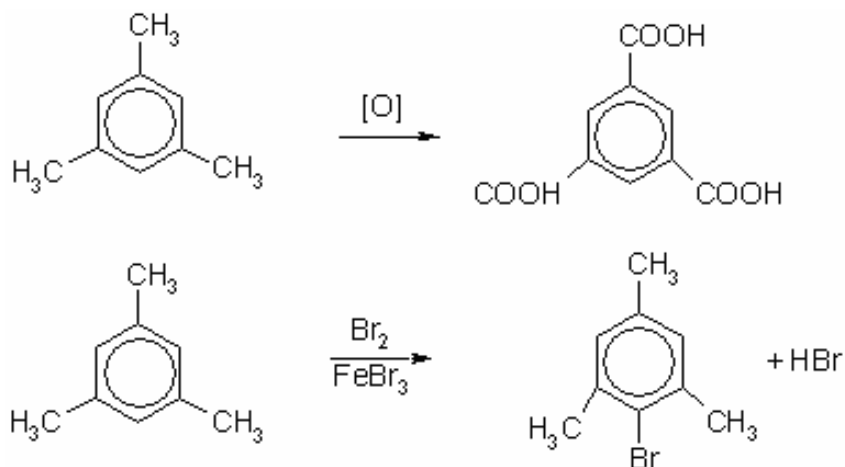
6. **Определите величину валентного угла между атомами углерода в молекуле бензола**
 A) 90° B) $109^{\circ}28'$ C) 120° D) 180°
7. **Тривиальное название м- диоксибензол?**
 A) резорцин
 B) фенол
 C) гидрохинон
 D) пирокатехин
8. **С какими соединениями взаимодействуют ароматические углеводороды?**
 A) пропен, бром, хлористый водород
 B) бром, пропен, азотная кислота
 C) хлор, вода, азотная кислота
 D) хлор, соляная кислота, серная кислота
9. **Какое вещество получается при окислении толуола?**
 A) этиленгликоль
 B) алкан
 C) первичный спирт
 D) ароматическая кислота
10. **Какой продукт образуется при действии хлора на бензол на солнечном свету?**
 A) хлорбензол B) дихлорбензол
 C) трихлорбензол D) гексахлорциклогексан
11. **Бензол получают из ацетилен по реакции:**
 A) димеризации B) тримеризации
 C) окисления D) гидратации
12. **Какое вещество образуется при восстановлении бензола в присутствии катализатора?**
 A) гексан
 B) гексен-1
 C) гексин-1
 D) циклогексан
13. **Назвать продукт, полученный по реакции?**

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3 + 2\text{Na} \rightarrow$$
 A) толуол
 B) ксилол
 C) кумол
 D) этанол
14. **Массовая доля выхода бензола при тримеризации ацетилен составляет 42%. Чему равна масса ацетилен, необходимого для получения бензола количеством вещества 1 моль?**
 A) 120,3 г B) 202,4 г C) 185,7 г D) 360,5 г

Примеры решения задач:

Задача 1. Определите строение ароматического углеводорода состава C_9H_{12} , если известно, что при его окислении перманганатом калия образуется бензолтрикарбоновая кислота, а при бромировании в присутствии $FeBr_3$ - только одно монобромпроизводное.

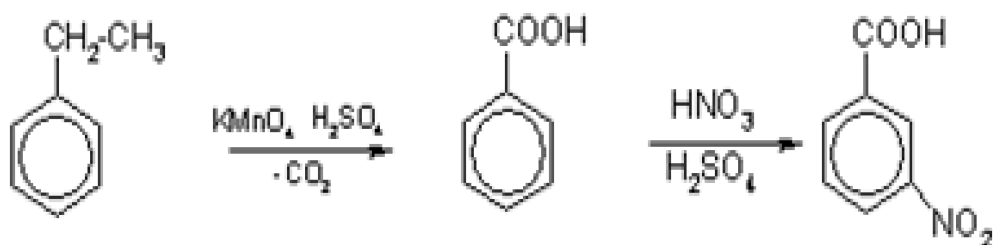
Решение. Так как углеводород C_9H_{12} при окислении перманганатом калия образует трикарбоновую кислоту, то он должен иметь три метильные группы. По условию задачи, при бромировании образуется только одно монобромпроизводное. Следовательно, углеводород построен симметрично, это 1,3,5-триметилбензол. Схемы реакций:



Задача 2. Предложите схему получения 3-нитробензойной кислоты из этилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

Решение. Карбоксильная группа $COOH$ — мета-ориентант, поэтому при нитровании бензойной кислоты образуется 3-нитробензойная кислота. Нитрование проводится концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты.

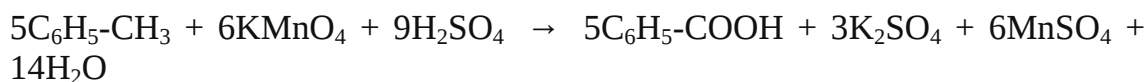
Бензойную кислоту можно получить из этилбензола действием подкисленного раствора перманганата калия. Схема указанных превращений



Задача 3. При окислении смеси бензола и толуола подкисленным раствором перманганата калия при нагревании получено 8,54 г одноосновной органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ, объем которого в 19 раз меньше объема такого же газа, полученного при полном сгорании исходной смеси углеводородов. Определите массы веществ в исходной смеси.

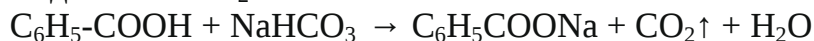
Решение.

Перманганатом калия окисляется только толуол, при этом образуется бензойная кислота:



$$\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}) = 8,54/122 = 0,07 \text{ моль} = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3).$$

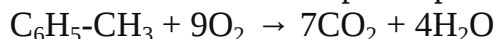
При взаимодействии бензойной кислоты с гидрокарбонатом натрия выделяется CO_2 :



$$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}) = 0,07 \text{ моль}$$

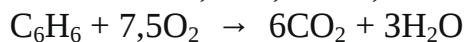
При сгорании смеси углеводородов образуется $0,07 \cdot 19 = 1,33$ моль CO_2

Из этого количества при сгорании толуола по уравнению



образуется $0,07 \cdot 7 = 0,49$ моль CO_2

Остальные $1,33 - 0,49 = 0,84$ моль CO_2 образуются при сгорании бензола:



$$\nu(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,84/6 = 0,14 \text{ моль}$$

Массы веществ в смеси равны:

$$m(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,14 \cdot 78 = 10,92 \text{ г},$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3) = 0,07 \cdot 92 = 6,48 \text{ г}$$

Ответ. 10,92 г бензола, 6,48 г толуола.

Часть III. Кислородсодержащие органические соединения

Существует огромное число органических соединений, в состав которых наряду с углеродом и водородом входит кислород. Атом кислорода содержится в различных функциональных группах, определяющих принадлежность соединения к определенному классу.



Глава 7. Гидроксисоединения

7.1. Спирты, их классификация

Известно много органических веществ, в состав которых, кроме углерода и водорода, входит также кислород. К ним относят и спирты.

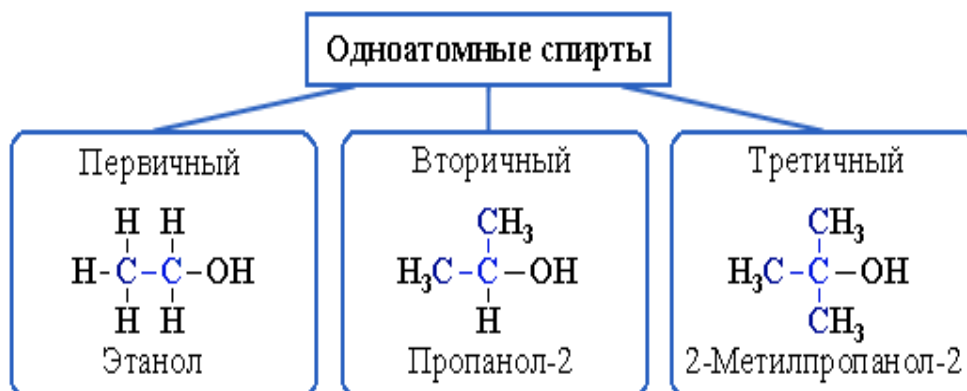
Спиртами называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксигрупп, соединённых с углеводородным радикалом.

Гидроксигруппа является функциональной группой спиртов. В зависимости от характера углеводородного радикала спирты подразделяются на алифатические (предельные и непредельные) и циклические.

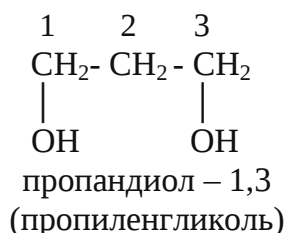
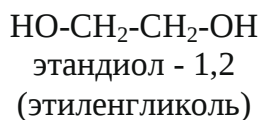
Спирты классифицируют по различным структурным признакам:

1. По числу гидроксигрупп (атомности) в молекуле спирты подразделяются на одно-, двух-, трёхатомные и т.д.

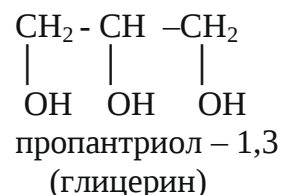
Например:



Двухатомные спирты (гликоли)



Трёхатомные спирты



В многоатомных спиртах различают первично-, вторично- и вторично- и третичноспиртовые группы. Например, молекула трехатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые ($\text{HO}-\text{CH}_2-$) и одну вторичноспиртовую ($-\text{CH}(\text{OH})-$) группы.

2. В зависимости от того, с каким атомом углерода связана гидроксо - группа, различают спирты:

первичные $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$

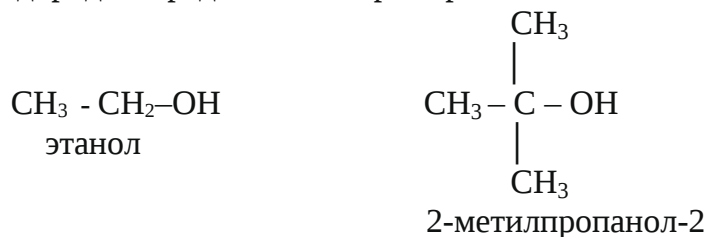
вторичные $\begin{array}{c} \text{R}_1 - \text{CH} - \text{R}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

третичные $\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ | \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{R}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

где R_1 , R_2 , R_3 – углеводородные радикалы, могут быть одинаковыми и разными.

3. По характеру углеводородного радикала, связанного с атомом кислорода, выделяют следующие спирты:

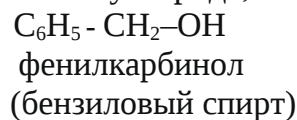
- *предельные*, или алканола, содержащие в молекуле лишь предельные углеводородные радикалы, например,



- *непредельные*, или алкенолы, содержащие в молекуле кратные (двойные или тройные) связи между атомами углерода, например:



- *ароматические*, т.е. спирты, содержащие в молекуле бензольное кольцо и гидроксогруппу, связанные друг с другом не непосредственно, а через атомы углерода, например:



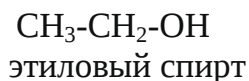
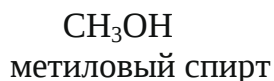
7.1.1. Номенклатура и изомерия предельных одноатомных спиртов

Одноатомные спирты предельного ряда аналогично предельным углеводородам образуют гомологический ряд, в котором все члены ряда отличаются друг от друга на группу $-\text{CH}_2-$. Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

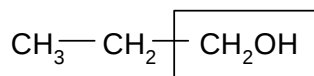
Для предельных одноатомных спиртов характерна структурная изомерия:

- изомерия углеродного скелета,
- изомерия положения группы $-\text{OH}$, начиная с третьего члена гомологического ряда - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
- межклассовая изомерия с простыми эфирами ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ и $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$).

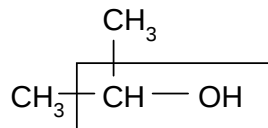
При рассмотрении формулы строения спиртов можно видеть, что она как бы состоит из двух частей: углеводородного радикала и гидроксогруппы. Поэтому по рациональной номенклатуре названия спиртов производятся от названий соответствующих радикалов:



В более сложных случаях рациональная номенклатура рассматривает спирты как производные метилового спирта, называемого карбинолом, в котором один или несколько атомов водорода при углеродном атоме замещены на различные радикалы.



этилкарбинол

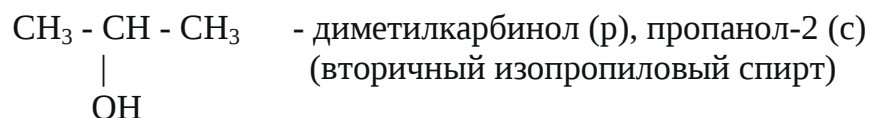
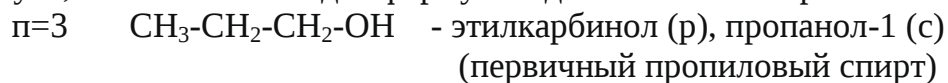


диметилкарбинол

По систематической номенклатуре названия спиртов производятся от названия соответствующего предельного углеводорода с добавлением окончания **ол** и указанием номера углеродного атома, при котором находится OH -группа. В конце названия спирта ставится цифра, обозначающая атом углерода, при котором стоит гидроксогруппа, нумерация атомов углерода в длинной цепи идёт с того конца, к которому ближе находится эта группа.

- | | | |
|-------|---|------------------------------------|
| $n=1$ | CH_3OH | - метиловый спирт (р), метанол (с) |
| | | муравьиный спирт, древесный спирт |
| $n=2$ | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ | - метил карбинол (р), этанол (с) |
| | | медицинский спирт, винный спирт |

Из формулы пропана в зависимости от положения OH - группы в молекуле, можно вывести две формулы одноатомного спирта



Из формулы нормального бутана и изобутана можно вывести 4 формулу одноатомных спиртов

$n=4$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	пропилкарбинол (р) бутанол -1 (с) (первичный нормальный бутиловый спирт)
	$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_3 \\ & & & \\ & \text{OH} & & \end{array}$	метилэтилкарбинол (р) бутанол-2 (с) (вторичный нормальный бутиловый спирт)
	$\begin{array}{ccc} 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{CH}_2\text{-OH} \\ & & \\ & \text{CH}_3 & \end{array}$	изопропилкарбинол (р) 2-метилпропанол-1 (с) (первичный изобутиловый спирт)
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	триметилкарбинол (р) 2-метилпропанол-2 (с) (третичный изобутиловый спирт)

7.1.2. Физические свойства

В гомологическом ряду предельных одноатомных спиртов нет газообразных веществ. Это связано с тем, что молекулы спиртов связаны друг с другом водородными связями. Этим объясняются более высокие по сравнению с соответствующими алканами температуры кипения и плавления спиртов. Низшие спирты (до C_{12}) – жидкости, температура кипения которых значительно выше, чем у соответствующих алканов из-за образования водородных связей за счёт полярной связи O–H

Жидкие спирты бесцветны, обладают характерным запахом. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается, твёрдые спирты практически нерастворимы в воде и лишены запаха. Метанол очень ядовит. Небольшие его количества вызывают

слепоту и смерть. В пищевом тракте он образует формальдегид и муравьиную кислоту. Этанол называется также винным спиртом. Принятый внутрь в небольших количествах он действует опьяняюще, в больших количествах вызывает состояние, близкое к наркозу. Обычный спирт - ректификат содержит 95,5% этилового спирта и около 4,5% воды. Температура кипения равна 78,3⁰С. По сравнению с соответствующими углеводородами, спирты имеют высокие температуры плавления и кипения, что объясняется сильной ассоциацией молекул спирта в жидком состоянии за счет образования водородных связей. Физические свойства некоторых первичных спиртов нормального строения показаны в табл. 11.

Таблица 11

Физические свойства некоторых первичных спиртов нормального строения

Название	Формула	t _{пл.} °С	t _{кип.} °С	Плотность, г/см ³
Метанол	CH ₃ OH	-97,8	64,7	0,792
Этанол	C ₂ H ₅ OH	-117,3	78,3	0,789
Пропанол-1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-127,0	97,2	0,804
Пропанол-2	CH ₃ CH(OH) CH ₃	-88,5	82,3	0,804
2-метилпропанол-1	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ OH CH ₃	-108,0	108,4	0,801
Бутанол	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -OH	-89,5	117,8	0,810
Пентанол	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -OH	-78,5	137,8	0,814
2-метилбутанол-1	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OH CH ₃		128,0	0,819
3-метилбутанол-1	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH CH ₃	-117,2	130,5	0,812
2-метилбутанол-2	CH ₃ CH ₃ CH ₂ C-OH CH ₃	-11,9	101,8	0,809
Гексанол	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -OH	-51,6	155,7	0,820
Гептанол	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -OH	-35,2	176,3	0,821
Октанол	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -OH	-14,0	194,5	0,826
Нонанол	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -OH	-5,0	213,5	0,828
Децинол	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -OH	+7,0	231,0	0,830

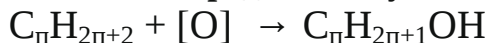
7.1.3. Способы получения

Все способы получения предельных одноатомных спиртов можно разделить на общие и специфические.

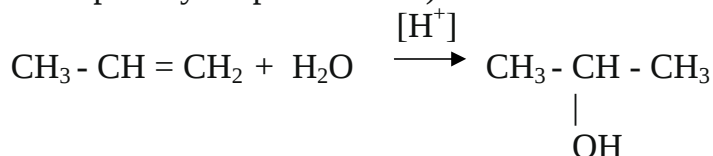
Общие способы. Этими способами можно получать спирты различного строения – первичные, вторичные, третичные.

В лаборатории.

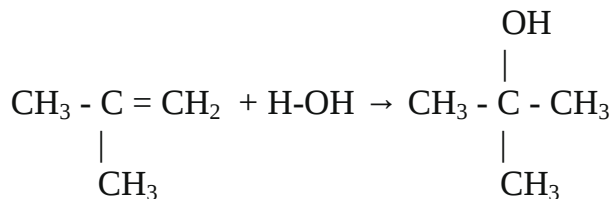
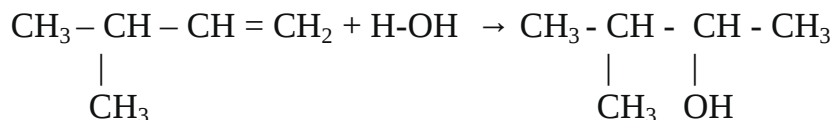
1. Окисление предельных углеводородов



2. Гидратация алкенов, имеющих неразветвлённую цепь углеродных атомов, приводит к образованию вторичных спиртов (согласно правилу Марковникова):



Гомологи этилена с разветвлённой цепью углеродных атомов образуют по этой реакции вторичные и третичные спирты:

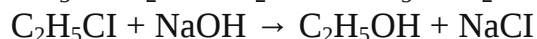
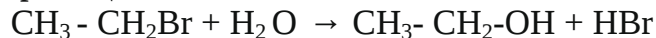


2 метил пропен

третичный изобутиловый спирт

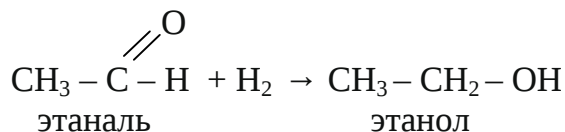
Реакция гидратации идёт при нагревании этиленовых углеводородов с водой в присутствии H_2SO_4 , $ZnCl_2$ или других катализаторов.

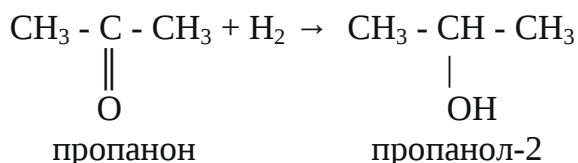
3. Гидролиз галогеналканов при нагревании или водным раствором щёлочи:



4. Восстановление карбонильных соединений.

Альдегиды образуют первичные спирты, а кетоны - вторичные:

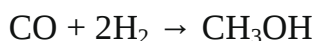




7.1.4. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для отдельных представителей предельных одноатомных спиртов существуют свои, специфические способы получения.

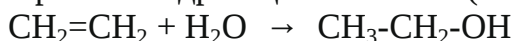
Получение метанола. В промышленности метанол получают из синтез-газа, получаемого каталитической конверсией метана. Эта реакция идёт в присутствии катализатора (ZnO, Cu) при $250^\circ\text{C} \div 300^\circ\text{C}$ и давлении $5 \div 10$ МПа:



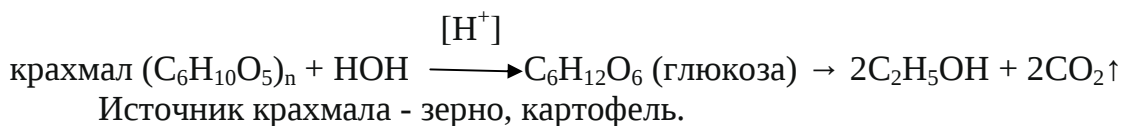
Ранее метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха

Получение этанола.

а) Прямой гидратацией этилена (катализатор - H_3PO_4 , 280°C , 8МПа)



б) При гидролизе крахмала (или целлюлозы) он превращается в глюкозу, в процессе брожения которой образуется спирт:



7.1.5. Химические свойства

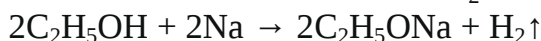
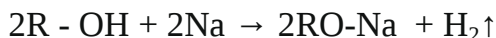
Спирты представляют собой практически нейтральные растворы. Характерные реакции спиртов определяются наличием в их молекулах гидроксигруппы, которая и обуславливает их значительную реакционную способность.

При реакции спиртов возможно разрушение одной из двух связей: С-ОН (с отщеплением гидроксигруппы) или -О-Н (с отщеплением водорода). Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена ОН или Н, или отщепление (элиминирование), когда образуется двойная связь. На реакционную способность спиртов большое влияние оказывает строение радикалов, связанных с гидроксигруппой.

I. Реакции с разрывом связи RO - H

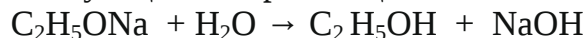
1. Действие щелочных и щелочноземельных металлов.

Происходит замещение атома водорода гидроксигруппы спиртов на атом металла, образуются солеобразные соединения с общим названием - алколяты:



этилат натрия

Алкоголяты представляют собой твёрдые вещества, растворимые в спирте. Они легко гидролизуются с водой с образованием соответствующего спирта и щёлочи:



Это означает, что спирты - более слабые кислоты, чем вода, т.к. алкильный радикал, проявляя +I-эффект, повышает электронную плотность на атоме кислорода и уменьшает полярность связи O–H.

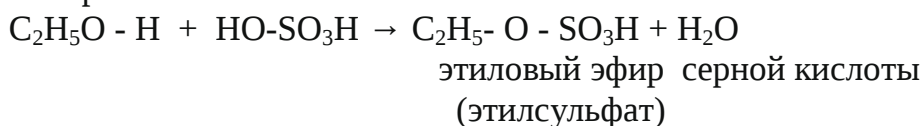
Со щелочами спирты не взаимодействуют.

Кислотность одноатомных спиртов убывает в ряду:

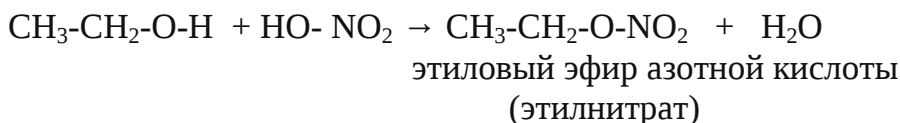
CH₃OH > первичный > вторичный > третичный.

2. Действие кислот. При действии на спирты минеральных или органических кислот выделяется вода, и образуются соединения, называемые сложными эфирами:

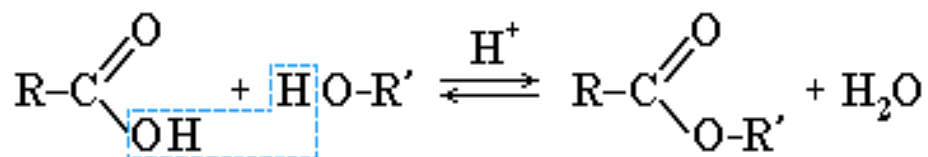
С серной кислотой:



С азотной кислотой:



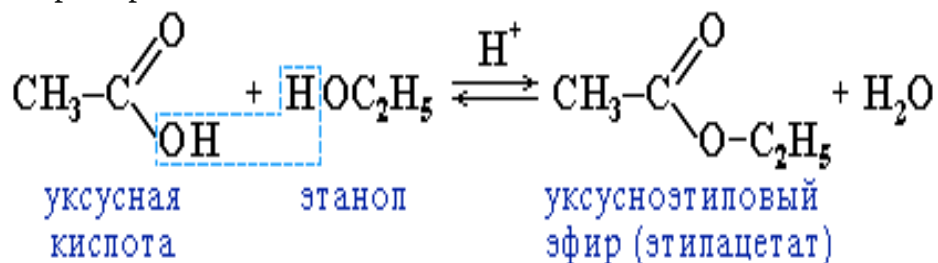
Эта реакция получила название реакции этерификации (от лат. ether - "эфир"):



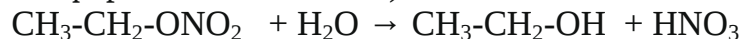
где R - радикал от кислоты,

R¹ - радикал от спирта: в сложных эфирах муравьиной кислоты – формиатах радикалом является водород.

Например:

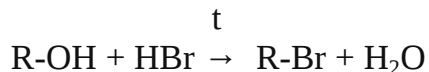


Реакция этерификации обратима (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров или омыление).



II. Реакции с разрывом связи R – OH

1. С галогеноводородами в присутствии серной кислоты:

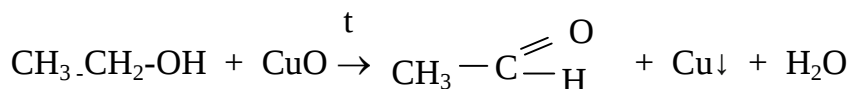
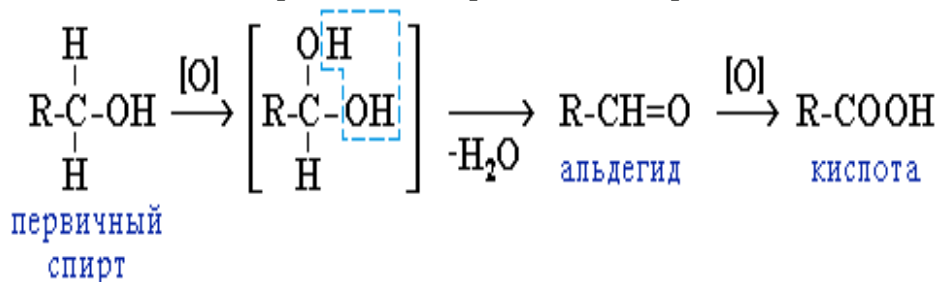


Третичные спирты реагируют быстро, вторичные и первичные – медленно.

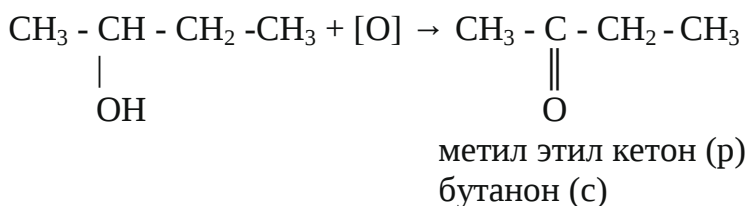
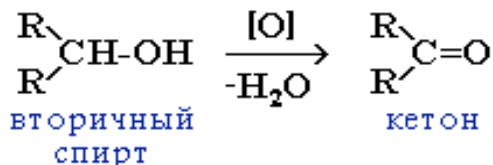
2) каталитическая дегидратация с образованием алкенов (внутримолекулярная дегидратация) или простых эфиров (межмолекулярная дегидратация).

III. Окисление. Для окисления спиртов применяются весьма энергичные окислители (хромовая кислота, хромовая смесь, перманганат калия и т.п.). В зависимости от строения спирта в результате окисления образуются различные вещества.

1. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, затем дальнейшее окисление приводит к образованию карбоновых кислот.

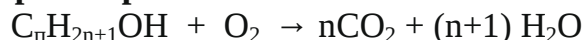


2. При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:



3. Третичные спирты устойчивы к действию окислителей, могут окисляться только с разрывом С-С связей.

4. Спирты горят синеватым пламенем:

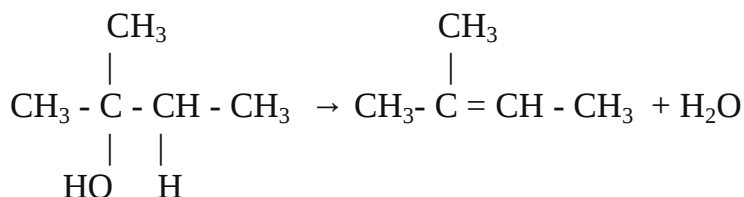
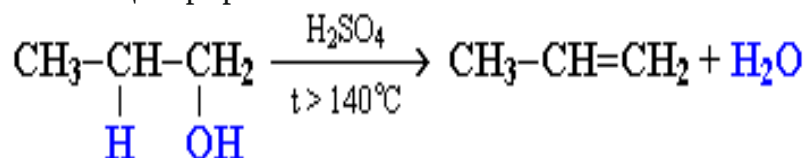


IV. Реакции с разрывом связи С-О.

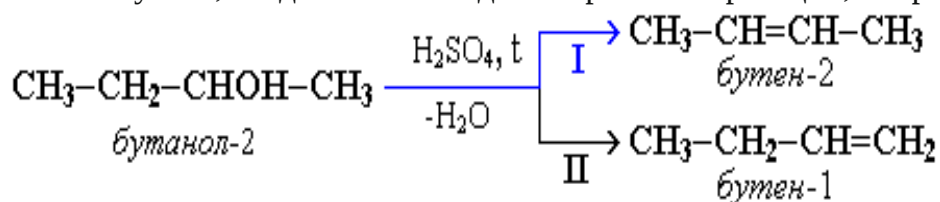
Дегидратация (отщепление воды)

При отнятии воды от спиртов в зависимости от условий в зависимости от условий происходит как **внутримолекулярная** или **межмолекулярная** реакция.

1. **Внутримолекулярная дегидратация** спиртов ведёт к образованию алкенов. Реакция протекает при нагревании выше 140°C в присутствии концентрированной кислоты:



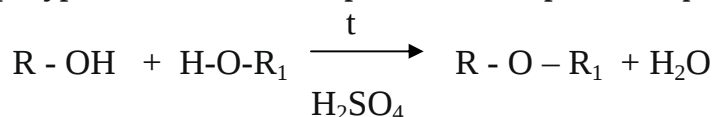
В тех случаях, когда возможны два направления реакции, например:



Дегидратация идёт преимущественно в направлении 1, т.е. **по правилу Зайцева** - при отщеплении воды от молекул вторичных и третичных спиртов атом водорода отрывается от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода, образующийся алкен содержит наибольшее число заместителей при двойной связи.

Третичные спирты реагируют быстро, вторичные и первичные - медленно.

2. **Межмолекулярная дегидратация** спиртов происходит при температуре ниже 140°C с образованием простых эфиров:



R и R₁ - углеводородные радикалы, могут одинаковыми и разными.

7.1.6. Применение одноатомных спиртов

Простейшие одноатомные спирты метанол и этанол широко применяются в промышленности и в органическом синтезе. Метанол (метиловый спирт) иногда называют также «древесным спиртом», т.к. его получали сухой перегонкой древесины. Сильно ядовит, приём внутрь 10 мл может оказаться смертельным. Он является основой для производства формальдегида, некоторых лекарственных веществ. Кроме того, он служит хорошим растворителем лаков и красок.

Этанол (этиловый спирт) также называется винным спиртом. Он в больших количествах потребляется в процессе получения синтетических каучуков, диэтилового эфира, многих сложных эфиров, являющиеся душистыми веществами, широко используется в парфюмерии, в медицине, лакокрасочной, ликёроводочной промышленности. Этанол является одним из самых дешёвых растворителей. Принятый внутрь в небольших количествах этиловый спирт действует опьяняюще, в больших количествах вызывает состояние, близкое к наркозу.

Пропанол (пропиловый спирт) используют в органическом синтезе, пропанол-2 (изопропиловый спирт) широко используется в качестве растворителя и как исходное в органическом синтезе, бутанол-1 (н-бутиловый спирт) используется в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности и как исходное сырьё для получения сложных эфиров. Пнтанол-1 (н-амиловый спирт), 3-метилбутанол-1 (изоамиловый спирт) используют для получения сложных эфиров.

7.2. Многоатомные спирты

К многоатомным спиртам относят производные ациклических углеводов, в молекулах которых содержатся две или более гидроксогруппы, связанные с углеводородными радикалами. В зависимости от числа гидроксогрупп в молекуле различают двухатомные, трёхатомные и многоатомные спирты.

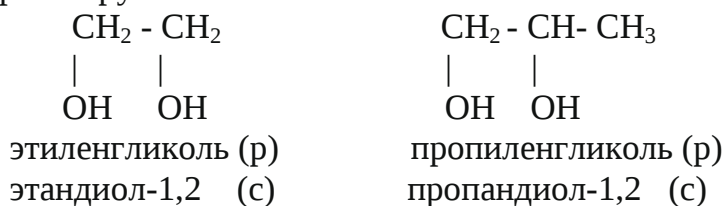
Следует помнить, что соединения, содержащие у одного углеродного атома две или более гидроксогруппы, крайне неустойчивы и при обычных условиях не существуют.

а) **Двухатомные спирты (гликоли).** Общая формула предельных гликолей $C_nH_{2n}(OH)_2$. Низшие гликоли – вязкие жидкости с высокими температурами кипения, что связано с увеличением числа водородных связей по сравнению с одноатомными спиртами.

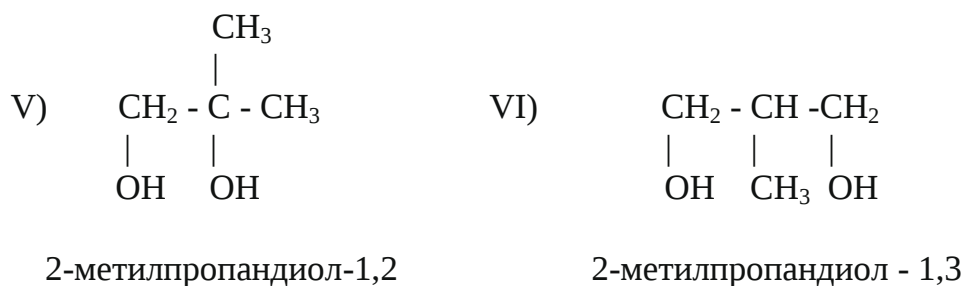
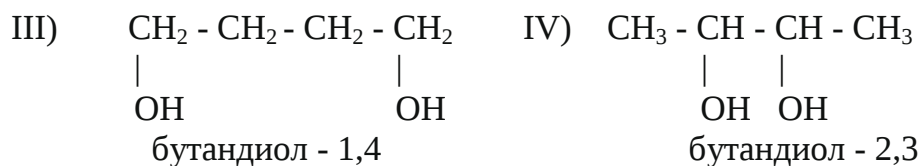
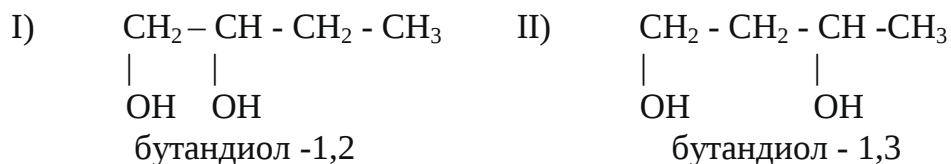
Изомерия, номенклатура.

Названия двухатомных спиртов по рациональной номенклатуре производят от названий соответствующих олефинов, из которых путём присоединения молекулы галоида и последующим гидролизом дигалоидных соединений было получено большинство двухатомных спиртов. К названию олефина прибавляют слово **гликоль**:

По женеvской (систематической) номенклатуре - к названию соответствующего предельного углеводорода прибавляется окончание **диол** с указанием номера углеродного атома, где находятся гидроксогруппы:

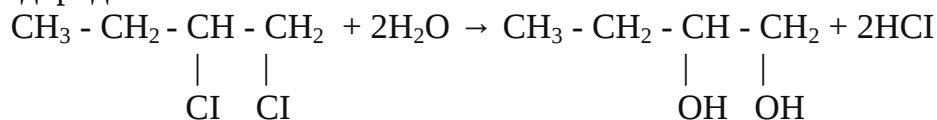


Пример: изомеры спирта общей формулой $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$

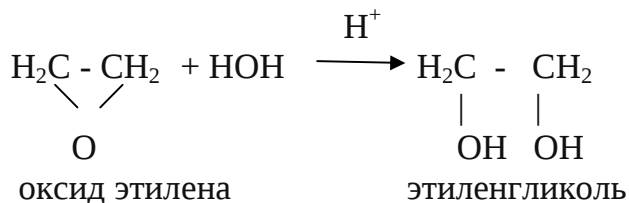


7.2.1. Получение двухатомных спиртов

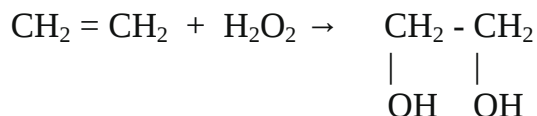
1. Гидролиз дигалогенопроизводных соответствующих предельных углеводов:



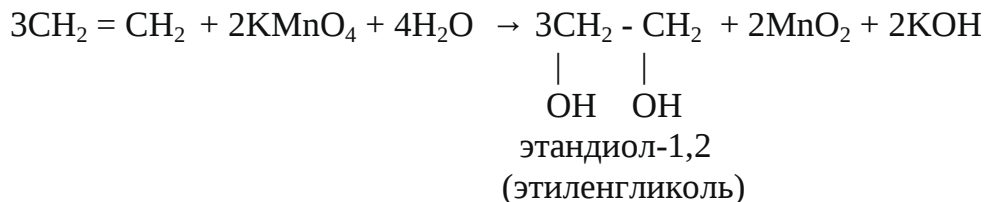
2. Гидратация эпoxидов:



3. Окисление олефинов KMnO_4 или H_2O_2



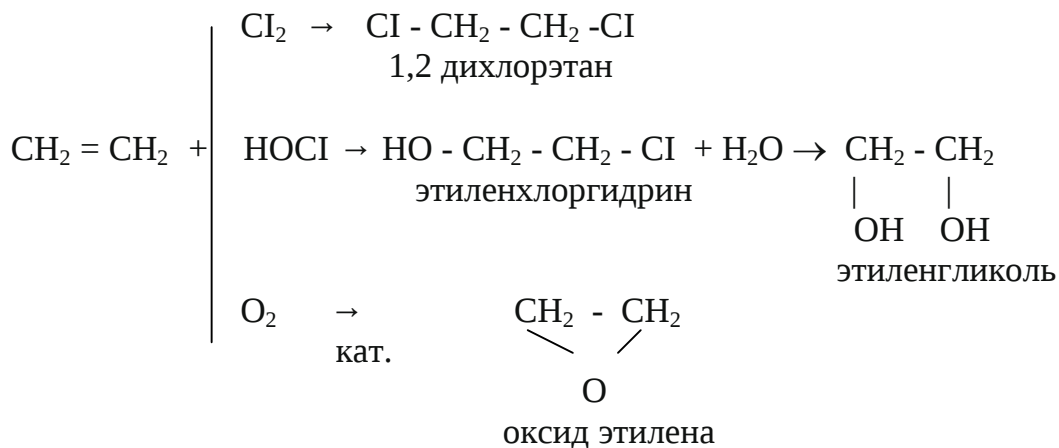
4. Реакция Вагнера



7.2.2. Отдельные представители

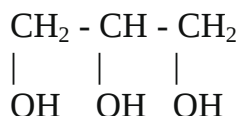
Наибольшее значение имеет этиленгликоль - бесцветная вязкая жидкость, сладковатая на вкус, температура кипения 197°C . Смешивается с водой и со спиртом во всех соотношениях, образуя низкотемпературные смеси.

Этиленгликоль, как и его высшие гомологи вступает во все реакции, характерные для одноатомных спиртов. Его синтезируют из этилена различными способами:



б) Трёхатомные спирты (глицерины).

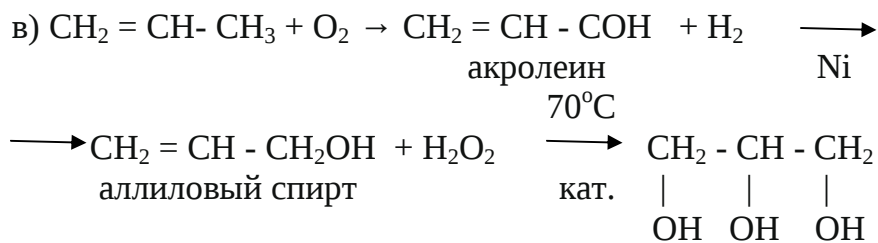
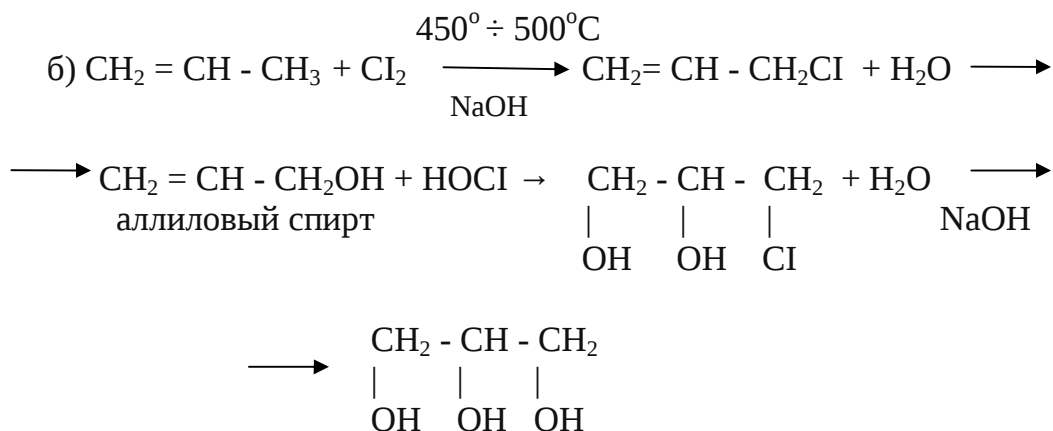
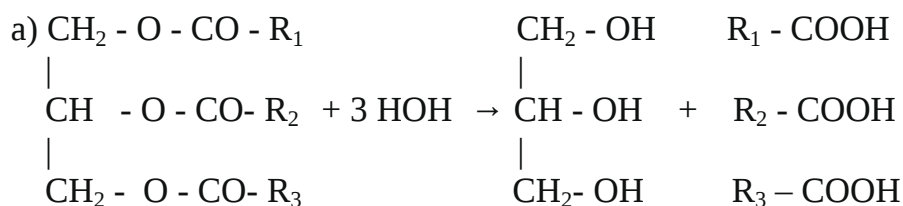
Наиболее важным представителем трёхатомных спиртов – триолов является пропантриол -1,2,3, известный под названием – **глицерин**.



7.2.3. Получение. Изомерия и номенклатура

По женовской (систематической) номенклатуре названия трёхатомных спиртов производятся от названий соответствующих предельных углеводов с прибавлением окончания **триол** и цифр, указывающих положение ОН - групп.

Глицерин получают гидролизом жиров или синтезом из пропилена:



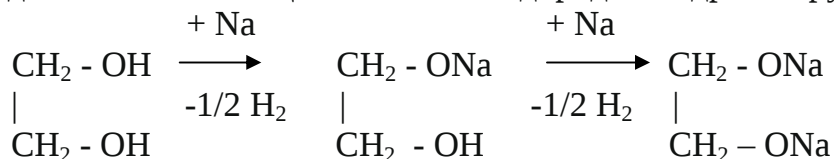
7.2.4. Физические и химические свойства

Глицерин – бесцветная, вязкая, очень гигроскопичная жидкость сладковатого вкуса. Тяжелее воды (плотность 1,265 г/см³). Нерастворим в эфире и хлороформе, растворим в спирте, температуре кипения 290⁰С. С водой, как и этиленгликоль, смешивается во всех соотношениях. Трудно кристаллизуется, температура плавления 17⁰С. Растворяется в спирте.

Для многоатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В отличие от них, они могут образовывать

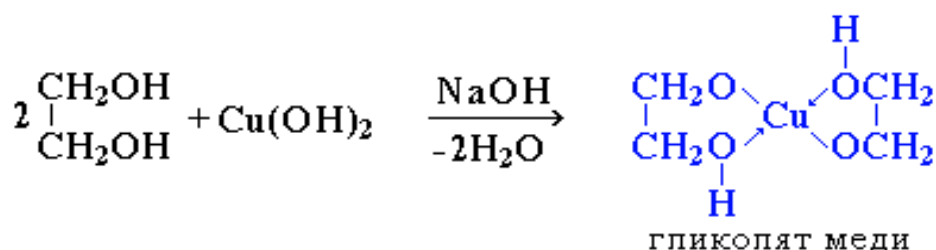
производные по одной или по нескольким гидроксогруппам, в зависимости от условий проведения реакций.

1. Реагируют с активными металлами, при этом происходит последовательное замещение атомов водорода в гидроксогруппах:



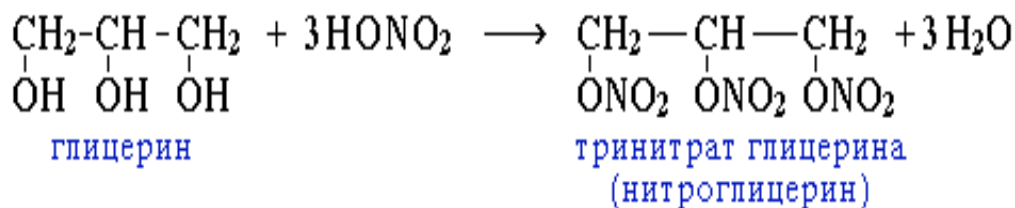
2. Реагируют с галогеноводородами подобно одноатомным спиртам.

3. Увеличение числа гидроксогрупп в молекуле приводит к усилению кислотных свойств многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными. Так, они способны растворять свежесажённый гидроксид меди (II) с образованием внутрикомплексных соединений:



Одноатомные спирты с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не реагируют.

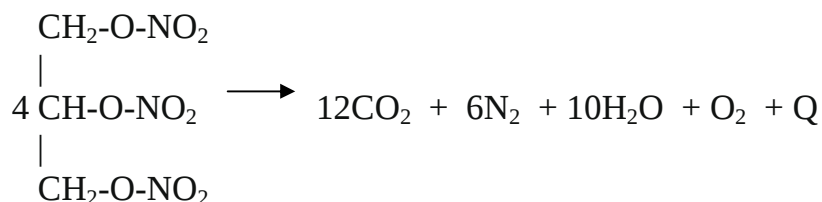
Многоатомные спирты с неорганическими кислотами образуют сложные эфиры. Например, **глицерин легко подвергается нитрованию, образуя тринитроглицерин** - сложный эфир азотной кислоты и глицерина:



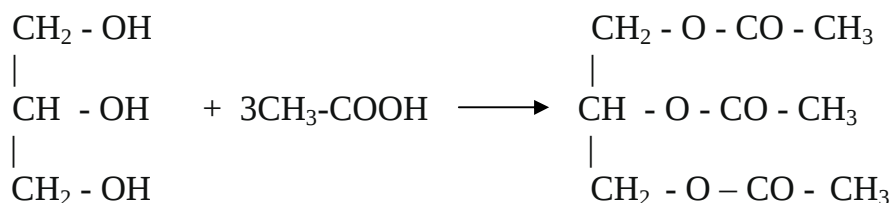
Тринитроглицерин - тяжёлая маслянистая жидкость - сильное взрывчатое вещество (основа динамита). Им пропитывают древесную

муку и тем самым переводят в динамит. Автор - Нобель Альфред Бернхард (1833 - 1896 гг.), шведский инженер- химик.

При взрыве тринитроглицерина выделяется большое количество газов и тепла:



1. Реакция ацетилирования глицерина:



7.2.5. Применение

Этиленгликоль:

- Широко применяют для приготовления антифризов - веществ, добавляющих к воде для понижения температуры её замерзания (незамерзающая жидкость в радиаторах автомобилей в зимних условиях).

- Для синтеза высокомолекулярных соединений (лавсан-синтетическое волокно).

- При изготовлении печатных красок (текстильных, типографских, т.к. весьма гигроскопичный).

Глицерин:

- В производстве взрывчатых веществ, например, нитроглицерина.

- В парфюмерии и в медицине - для изготовления мазей, смягчающих кожу, 1% спиртовой раствор нитроглицерина применяется в качестве одного из средств, расширяющих кровеносные сосуды (сердечного лекарственного препарата).

- В химической промышленности - для подслащивания различных напитков, ликёров.

- В кожевенном производстве - для предотвращения кож от высыхания.

- В текстильной промышленности - для придания тканям эластичности.

7.3. Фенолы и ароматические спирты

Фенолами называют производные ароматических углеводов, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксигрупп -ОН, непосредственно соединённых с атомами углерода бензольного кольца.

В зависимости от числа ОН - групп различают: одноатомные фенолы и многоатомные. Названия фенолов составляют с учетом того, что для родоначальной структуры по правилам ИЮПАК сохранено тривиальное название "фенол". Нумерацию атомов углерода бензольного кольца начинают от атома, непосредственно связанного с гидроксильной группой (если она является старшей функцией), и продолжают в такой последовательности, чтобы имеющиеся заместители получили наименьшие номера.

Простейший представитель этого класса — собственно фенол, C_6H_5OH .

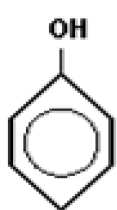
Строение. Неподелённая электронная пара кислорода втягивается в π -электронную систему бензольного кольца (+М эффект). Это приводит к:

а) увеличению электронной плотности в орто- и пара- положениях бензольного кольца;

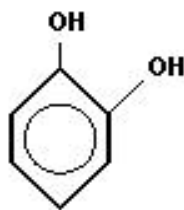
б) ослаблению связи О-Н

7.3.1. Изомерия и номенклатура

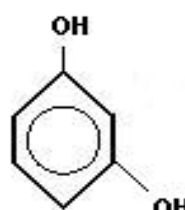
Изомерия фенолов обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном кольце. Большинство фенолов и их производные имеют эмпирические названия:



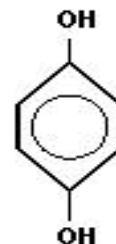
фенол



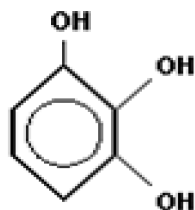
1,2-диоксибензол
о-диоксибензол
(пирокатехин)



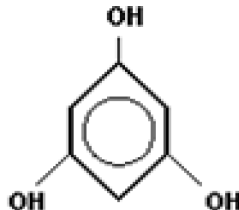
1,3-диоксибензол
м-диоксибензол
(резорцин)



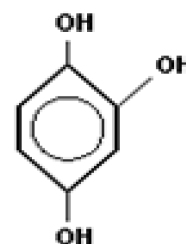
1,4-диоксибензол
п-диоксибензол
(гидрохинон)



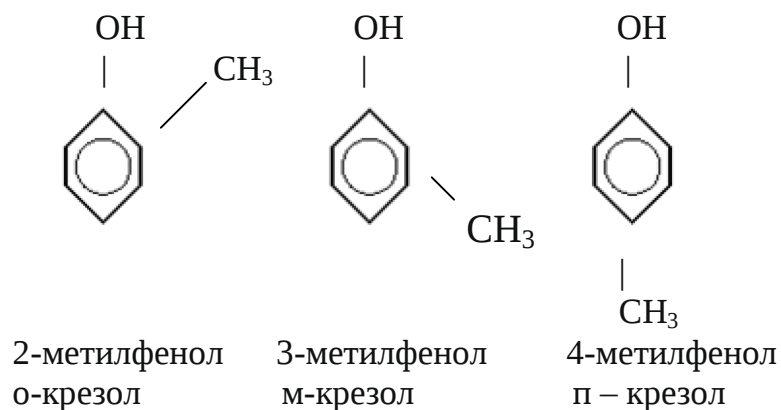
1,2,3-триоксибензол
(пирогаллол)



1,3,5-триоксибензол
(флюороглуцин)



1,2,4-триоксибензол
(гидроксигидрохинон)



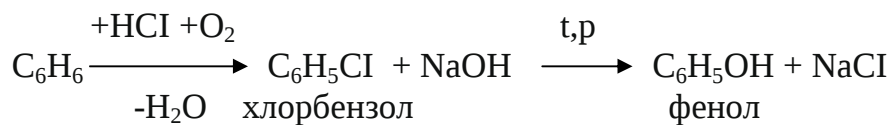
7.3.2. Способы получения

I. Одноатомные.

В технике выделяют из каменноугольной смолы.

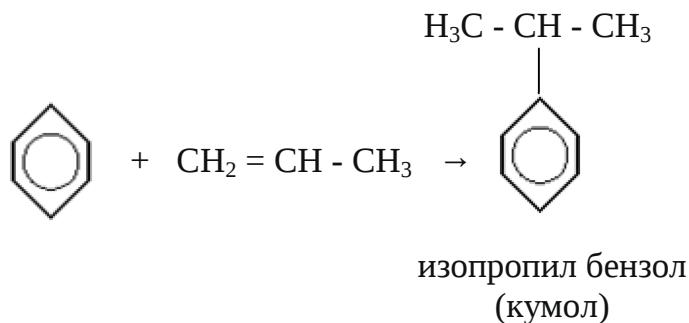
Химическим путём:

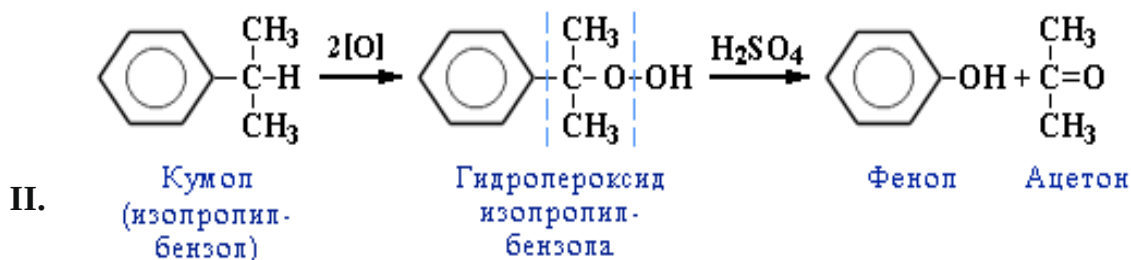
а) Из бензола по способу Рашига:



Этот способ дорогой.

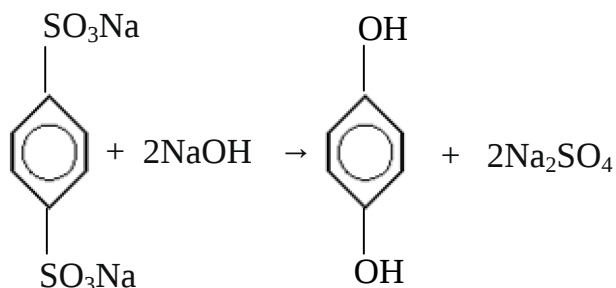
б) Более дешёвый. В конце 40 г. советские учёные Удрис Р.Ю., Сергеев П.Г. использовали экономически выгодные исходные продукты - бензол и пропилен, получали изопропил бензол (кумол). Затем каталитическим окислением изопропила бензола в гидропероксид кумола с последующим разложением его серной кислотой получали фенол и ацетон:





Двухатомные

а) Щелочное плавление дисульфокислот или фенолсульфокислот



б) Действием щелочей при высокой температуре на хлорфенолы, катализатор - соли меди

в) Диоксибензолы с *о*- и *п*-положениями окси- групп получаются восстановлением соответствующих хинонов.

7.3.3. Физические и химические свойства

Фенолы - обычно кристаллические вещества с характерным запахом, трудно растворимые в воде. Летучи с парами воды. Являются антисептиками, ядовиты. Водный раствор фенола называют карболовой кислотой. При попадании на кожу он вызывает ожоги, поэтому с фенолом необходимо обращаться осторожно. Двухатомные фенолы легко растворимы в воде. Физические свойства некоторых фенолов показаны в табл. 12

Таблица 12

Физические свойства некоторых фенолов

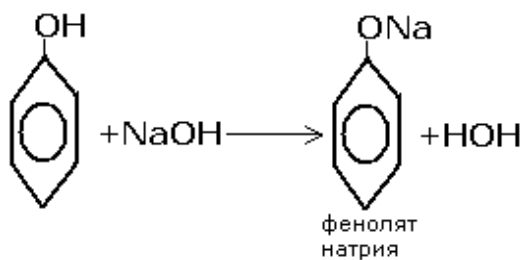
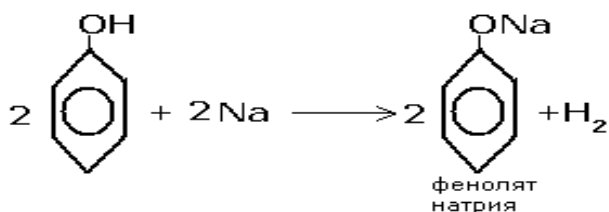
Название	Формула	$t_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см^3
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	40,8	181,8	1,058
Пирокатехин	<i>о</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	105	245	
Резорцин	<i>м</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	118	281	
Гидрохинон	<i>п</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	170	285	1,358

Одноатомные фенолы:

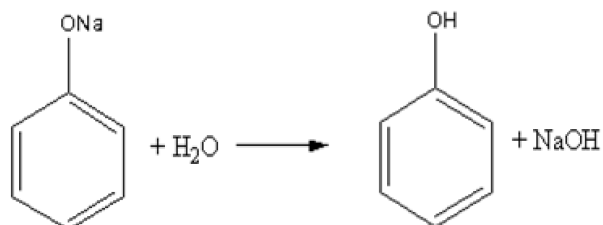
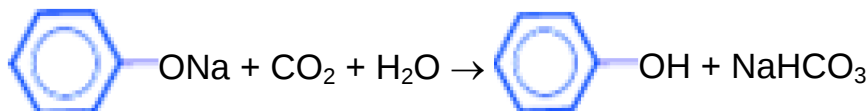
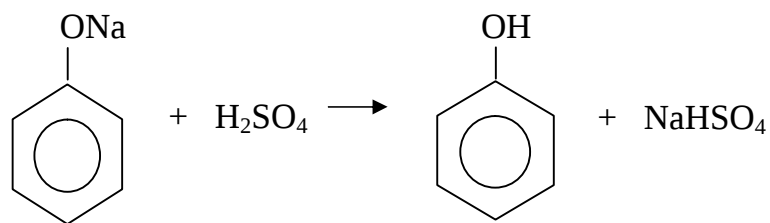
1. Реакции с группой - OH

Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты, т.к. за счёт участия неподеленной электронной пары кислорода в сопряжении с π -электронной системой бензольного кольца полярность связи O–H увеличивается.

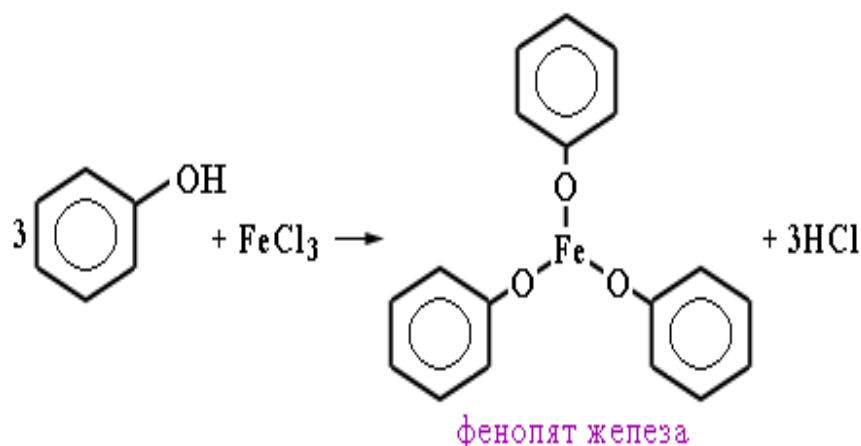
Фенолы, в отличие от спиртов, образуют феноляты не только при взаимодействии с активными металлами, но и с водными растворами щелочей.



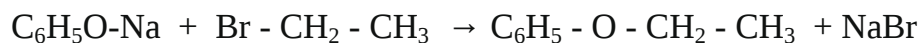
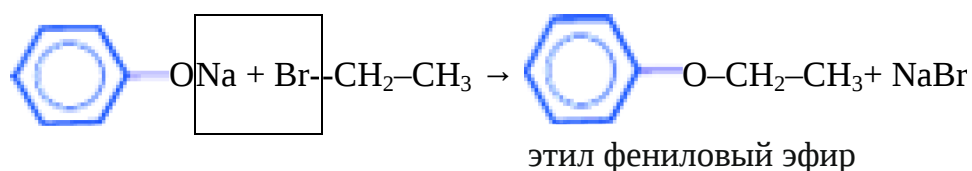
Фенолы – очень слабые кислоты, поэтому феноляты легко гидролизуются и разрушаются не только сильными, но и очень слабыми кислотами:



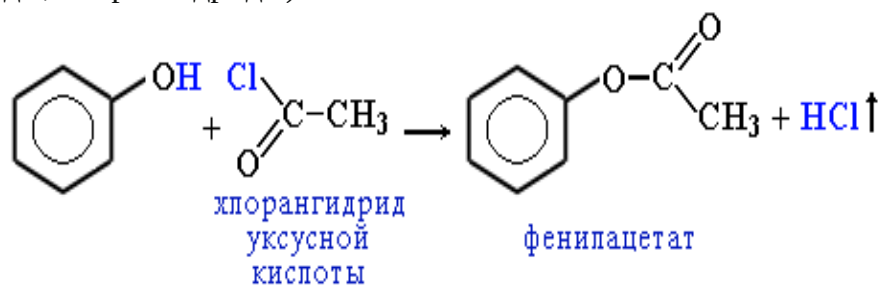
Образование фиолетового окрашивания при добавления раствора хлорида железа (III) FeCl_3 на фенолы служит **качественной реакцией на фенолы**:



Фенолы образуют **простые эфиры** (*синтез Вильямсона*):



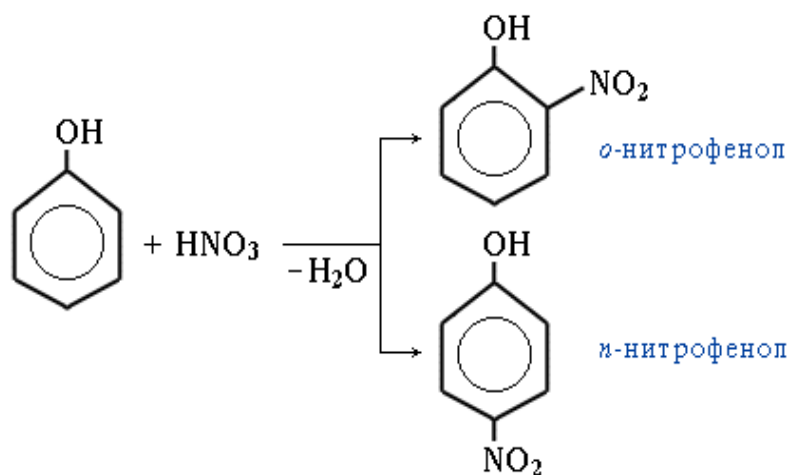
Фенолы не образуют сложных эфиров в реакциях с кислотами. Для этого используются более реакционноспособные производные кислот (ангидриды, хлорангидриды).



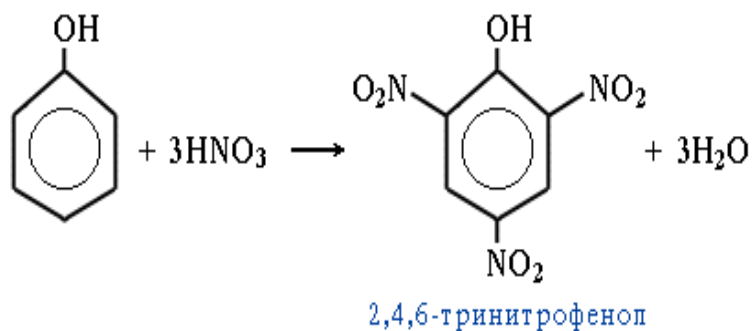
Реакции бензольного кольца.

Гидроксогруппа у фенолов является очень сильным орто- и пара-ориентантом. Реакции замещения атомов водорода в бензольном кольце протекают в более мягких условиях, чем у бензола.

1. Нитрование. Под действием 20%-ной азотной кислоты HNO_3 фенол легко превращается в смесь орто- и пара-нитрофенолов

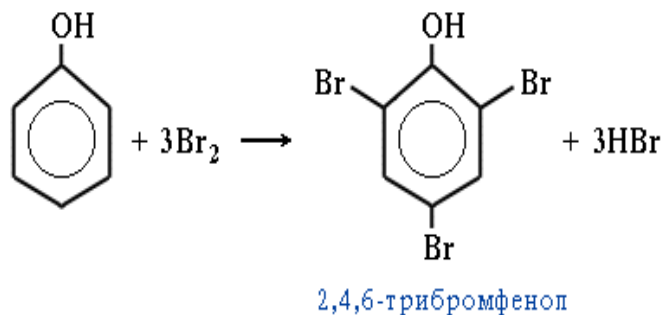


При использовании концентрированной HNO_3 образуется 2,4,6-тринитрофенол (**пикриновая кислота**)

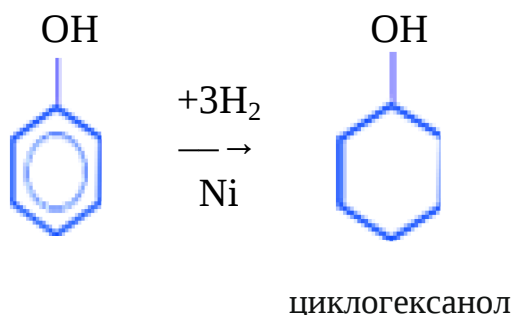


Нитрогруппы, введённые в молекулу фенола, сильно усиливают её кислотные свойства, пикриновая кислота представляет собой уже сильную кислоту.

2. Галогенирование. Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-tribromфенола (**качественная реакция на фенол**)



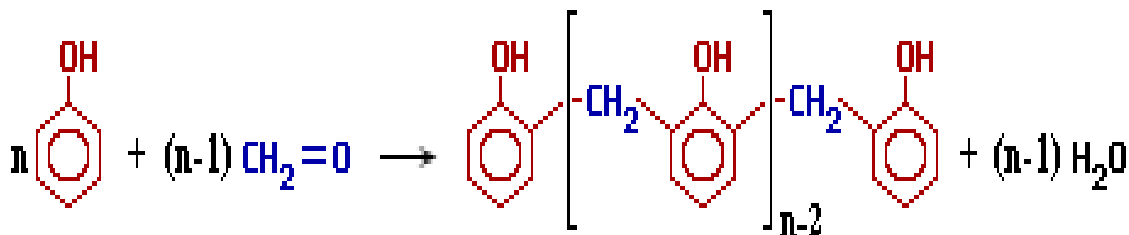
3. Гидрирование



4. Сульфирование. (группа - SO₃H идёт в орто- и пара- положения , реакция протекает при $t = 25^{\circ} \div 100^{\circ}\text{C}$).

5. Конденсация с альдегидами.

При нагревании фенола с формальдегидом в присутствии кислотных или основных катализаторов происходит реакция поликонденсации, и образуется **фенолформальдегидная смола** — высокомолекулярное соединение с разветвленной структурой типа:

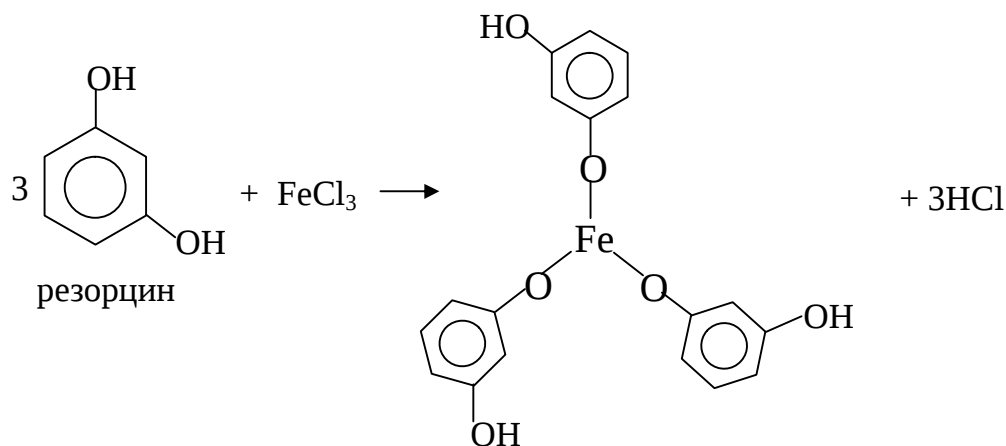


7.3.4. Отдельные представители

Фенол - бесцветное кристаллическое вещество, с температурой плавления 42°C , обладающее характерным запахом. При стоянии фенол вследствие окисления постепенно краснеет. Температура кипения 181°C . При обычной температуре фенол растворим мало, но при нагревании растворимость фенола возрастает и выше 70°C фенол растворим неограниченно. Фенол обладает антисептическими свойствами, т.к. способен убивать микроорганизмы. Благодаря такому свойству его долгое время применяли в медицине под названием карболовой кислоты для обеззараживания при операциях и для дезинфекции помещений. Содержится в моче человека и животных, т.к. белковые аминокислоты, содержащие бензольное кольцо, при расщеплении в организме дают фенол. Применяется при производстве фенолформальдегидных смол.

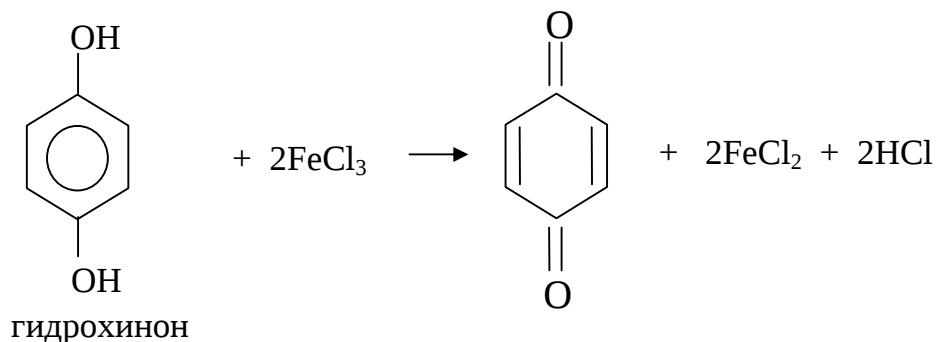
Резорцин - (м-диоксибензол) – кристаллическое вещество, легко растворимый в воде. Резорци, как и все двухатомные фенолы, окисляется гораздо легче, чем сам фенол. Резорцин мало ядовит, используется в

качестве промежуточного продукта для синтеза красителей и полимерных материалов, в медицине как дезинфицирующее средство.



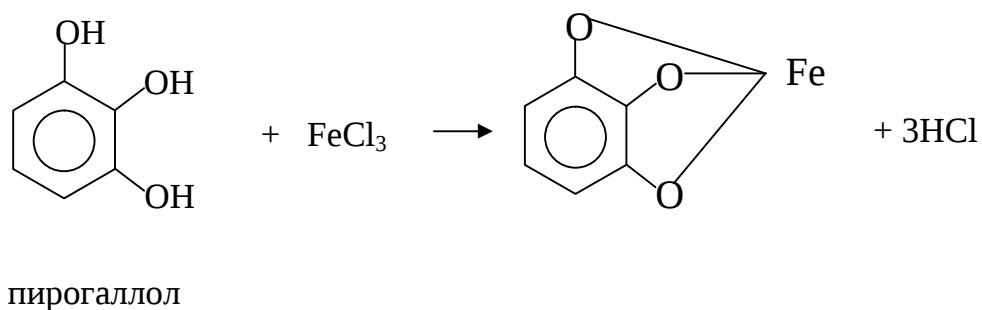
Гидрохинон – (*n*-диоксибензол) – кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Чрезвычайно легко окисляется, превращаясь в хинон.

Способность гидрохинона легко окисляться послужила основанием для применения его в качестве фотографического проявителя, т.е. вещества, восстанавливающего галоидные соли серебра до металлического серебра и превращающего таким образом скрытое фотографическое изображение в видимое.



Пирокатехин – проявитель.

Пирогаллол – трёхатомный фенол, более сильный восстановитель – используется для количественного определения кислорода в воздухе и других газах.



Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

- Какие вещества называют спиртами? Приведите пример различной классификации спиртов.
- Какие продукты получаются при окислении метилового и этилового спиртов?
- Что получается при дегидрировании спиртов?
- С помощью какой качественной реакции можно отличить одноатомный спирт от многоатомного?
- Что такое нитроглицерин, к какому классу соединений он относится?
- Где применяется этандиол-1,2 и пропантриол-1,2,3?
- Каков состав и структурная формула фенола? Укажите основные способы его получения.
- В чём отличие их от одноатомных спиртов. Качественная реакция на фенолы.
- Напишите реакцию получения фенол - формальдегидной смолы
- Каковы химические свойства одноатомных а) предельных одноатомных спиртов; б) многоатомных спиртов; в) фенолов?
- Какой газ, в каком количестве и сколько в граммах выделится при взаимодействии металлического натрия в количестве 2,3 г с этанолом в количестве 4,6 г?
- Сколько граммов фенола было израсходовано, если при действии бромной воды получилось трибромфенола массой 4,97 г?
- Напишите структурные формулы всех изомеров гексанола и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.
- Напишите структурные формулы следующих спиртов:
а) 2-метил пропанол-2; б) 2,3-диметилпентанол-3; 2,4,4-триметил пентанол-2; 2,3-диметилбутанол-2;
2,4-диметилфенол. Назовите все по рациональной номенклатуре.
- Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
б) $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
в) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
г) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$
д) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2$

ТЕСТЫ

1. Соединение $\text{CH}_3\text{--CHON--CH}_2\text{--CH}_3$ относится к классу:
 - A) алканов
 - B) алкенов
 - C) алканолов
 - D) фенолов
2. Сколько первичных, вторичных и третичных спиртов приведено ниже?

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$
 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$

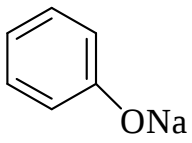
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
 $\text{CH}_3\text{CHONC}_2\text{H}_5$
 CH_3OH

 - A) первичных - 3, вторичных - 1, третичных - 1
 - B) первичных - 2, вторичных - 2, третичных - 2
 - C) первичных - 4, вторичных - 1, третичных - 1
 - D) первичных - 3, вторичных - 2, третичных - 1
3. Какое вещество образуется при нагревании этилового спирта до температуры ниже 140°C в присутствии концентрированной серной кислоты?
 - A) уксусный альдегид
 - B) диметиловый эфир
 - C) этилен
 - D) ацетон
4. Водород выделяется в реакции ...
 - A) этанол + уксусная кислота
 - B) этанол + металлический натрий
 - C) этанол + водный раствор гидроксида натрия
 - D) этанол + уксусный альдегид
5. Сколько структурных изомеров имеет спирт состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$?

A) 4
B) 3
C) 1
D) 5
6. При восстановлении какого вещества образуется изопропиловый спирт?

- A) $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$
 - C) $\text{CH}_2\text{=CH--CH}_2\text{OH}$

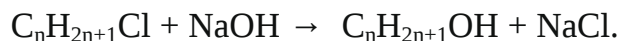
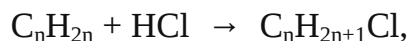
- B) $\text{CH}_3\text{--O--CH}_2\text{--CH}_3$
 - D) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{COOH}$
7. Какой спирт используется для получения антифриза и лавсана?
 - A) пропандиол -1,2
 - B) этандиол -1,2
 - C) этанол
 - D) пропандиол -1,3

8. С помощью какого реактива можно отличить многоатомный спирт от одноатомного?
 A) NaOH B) HCl C) KMnO_4 D) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
9. Степень окисления и валентность атома углерода в метаноле CH_3OH равны соответственно:
 A) +4 и IV
 B) +2 и II
 C) -2 и IV
 D) -4 и IV
10. Определите молярную массу одноатомного спирта, если при взаимодействии 30 г спирта с натрием выделяется 5,6 л водорода
 A) 32 B) 46 C) 60 D) 88
11. Какое количество вещества составляет 92 г этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?
 A) 1 моль B) 2 моль C) 2,5 моль D) 1,5 моль
12. При действии воды на какой углеводород можно получить 2-метил бутанол-2?
 A) 2-метилбутан
 B) 2-метилбутен -2
 C) 2-метилбутин- 2
 D) 2-метилбутин -1
13. При добавлении какого раствора на фенолы будет качественной реакцией?
 A) BaCl_2 B) FeCl_3 C) AgNO_3 D) NaOH
14. Какой продукт образуется при нитровании фенола?
 A) 2-нитрофенол
 B) 4-нитрофенол
 C) 3,5-нитрофенол
 D) 2,4,6-тринитрофенол
15. Из фенолята натрия можно получить фенол
- 
 $\text{ONa} + \text{X} \rightarrow$ действием
- A) H_2O (т) B) CH_3Cl (т) C) H_2SO_4 (р-р) D) O_2
16. Определите массовую долю кислорода (в %) в метиловом спирте, состав которого выражен формулой CH_3OH .
 A) 50 B) 25 C) 15 D) 10
17. При действии избытка соляной на фенолят натрия массой 348 кг можно получить фенол массой:
 A) 236 кг B) 282 кг C) 306 кг D) 326 кг
18. Глицерин образуется при гидролизе:
 A) белков B) жиров C) углеводов D) аминокислот

Примеры решения задач

Задача 1 Этиленовый углеводород присоединяет 6,72 л (н.у.) хлороводорода. При гидролизе продукта реакции водным раствором гидроксида натрия при нагревании образуется 22,2 г предельного одноатомного спирта, содержащего три метильные группы. Определите строение исходного углеводорода и полученного спирта.

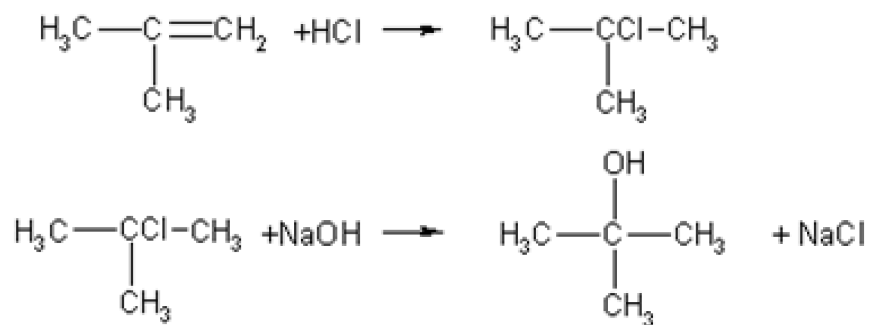
Решение. Запишем уравнения реакций:



$\nu(HCl) = 6,72/22,4 = 0,3$ моль. Согласно уравнениям реакций,

$\nu(C_nH_{2n+1}OH) = \nu(C_nH_{2n+1}Cl) = \nu(HCl) = 0,3$ моль. Молярная масса спирта равна: $M(C_nH_{2n+1}OH) = 22,2/0,3 = 74$ г/моль, откуда $n = 4$. Следовательно, молекулярная формула спирта — C_4H_9OH .

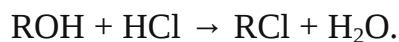
Из четырех спиртов состава C_4H_9OH только третичный спирт (2-метилпропанол-2, или трет-бутиловый спирт) содержит три метильные группы. В состав молекулы этого спирта входит разветвленный углеродный скелет, следовательно, исходный алкен состава C_4H_8 тоже имел разветвленный скелет. Это 2-метилпропен. Уравнения реакций:



Ответ: 2-метилпропен; трет-бутанол.

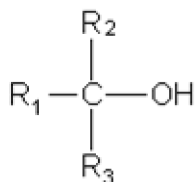
Задача 2 Соединение неизвестного строения медленно реагирует с натрием, не окисляется раствором дихромата натрия, с концентрированной соляной кислотой реагирует быстро с образованием алкилхлорида, содержащего 33,3% хлора по массе. Определите строение этого соединения.

Решение. Характер реакций с Na, с $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и с HCl свидетельствует о том, что неизвестное вещество — третичный спирт, при реакции с HCl образуется третичный алкилхлорид:

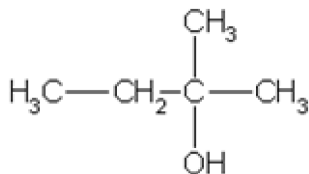


Один моль RCl содержит один моль Cl массой 35,5 г, что составляет 33,3% от общей массы, следовательно молярная масса алкилхлорида равна: $M(\text{RCl}) = 35,5/0,333 = 106,5$ г/моль, а молярная масса углеводородного радикала равна: $M(\text{R}) = 106,5 - 35,5 = 71$ г/моль. Единственный радикал с такой молярной массой — C_5H_{11} .

Третичные спирты имеют общую формулу:



Один атом углерода из пяти соединен с гидроксильной группой, а четыре атома входят в состав трех радикалов. Разбить четыре атома углерода на три радикала можно единственным способом: два радикала CH_3 и один радикал C_2H_5 . Искомый спирт 2-метилбутанол-2:

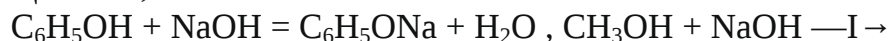


Ответ: 2-метилбутанол-2.

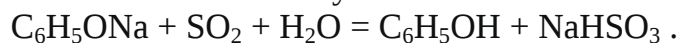
Задача 3. Расположите в порядке возрастания кислотности следующие вещества: фенол, сернистая кислота, метанол. Приведите уравнения химических реакций, подтверждающие правильность выбранной последовательности.

Решение. Правильный ряд выглядит так: $\text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} < \text{H}_2\text{SO}_3$.

Фенол сильнее метанола, поскольку фенол реагирует с растворами щелочей, а метанол — нет:



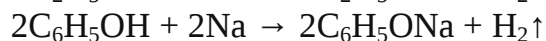
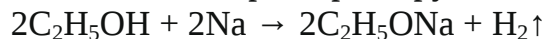
Далее воспользуемся правилом, согласно которому более сильная кислота вытесняет более слабую из ее солей.



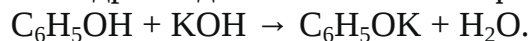
Фенол вытесняется сернистой кислотой из фенолята натрия, следовательно, сернистая кислота сильнее фенола.

Задача 4. При действии избытка натрия на смесь этилового спирта и фенола выделилось 6,72 л водорода (н.у.). Для полной нейтрализации этой же смеси потребовалось 25 мл 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл). Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. С натрием реагируют и этанол, и фенол:



а с гидроксидом калия - только фенол:



$$\nu(\text{KOH}) = 25 - 1,4 \cdot 0,4 / 56 = 0,25 \text{ моль} = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}).$$

Из 0,25 моль фенола в реакции с натрием выделилось $0,25/2 = 0,125$ моль H_2 , а всего выделилось $6,72/22,4 = 0,3$ моль H_2 .

Оставшиеся $0,3 - 0,125 = 0,175$ моль H_2 выделились из этанола, которого израсходовано $0,175 \cdot 2 = 0,35$ моль.

Массы веществ в исходной смеси: $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,25 \cdot 94 = 23,5$ г, $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,35 \cdot 46 = 16,1$ г.

Массовые доли: $\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 23,5 / (23,5 + 16,1) = 0,593$, или 59,3%, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 16,1 / (23,5 + 16,1) = 0,407$, или 40,7%.

Ответ: 59,3% фенола, 40,7% этанола.

Глава 8

Карбонильные соединения

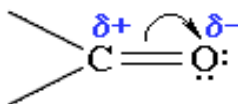
8.1. Альдегиды и кетоны. Гомологический ряд

Альдегиды и кетоны относятся к карбонильным органическим соединениям. Карбонильными соединениями называют *органические вещества, в молекулах которых содержится карбонильная группа $>C=O$.*

• Свойства альдегидов и кетонов определяются **строением карбонильной группы $>C=O$.**

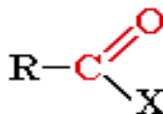
Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Углерод своими sp^2 -гибридными орбиталями образует 3 σ -связи (одна из них - связь C–O), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Одна из трех sp^2 -орбиталей кислорода участвует в σ -связи C–O, две другие содержат неподеленные электронные пары. π -связь образована p -электронами атомов углерода и кислорода.

Связь C=O сильно полярна. Ее дипольный момент (2,6–2,8D) значительно выше, чем у связи C–O в спиртах (0,70D). Электроны кратной связи C=O, в особенности более подвижные π -электроны, смещены к электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд.



• Поэтому углерод подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород - электрофильными, в том числе H^+ .

Общая формула карбонильных соединений:

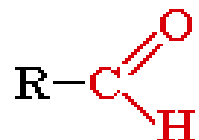


В зависимости от типа заместителя X эти соединения подразделяют на:

- альдегиды ($X = H$);
- кетоны ($X = R, R'$);
- карбоновые кислоты ($X = OH$) и их производные ($X = OR, NH_2, NHR, Hal$ и т.д.).

Альдегиды - органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы (карбонильный углерод) связан с атомом водорода.

Общая формула:

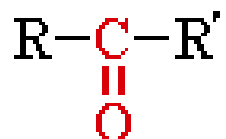


где, $\text{—C}\begin{array}{l} \text{// O} \\ \text{\textbackslash H} \end{array}$ - функциональная группа альдегидов,

R - углеводородный радикал (алкил, арил, может быть водород)

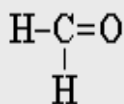
Кетоны - органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами.

Общая формула:

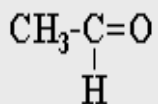


где R, R' - углеводородные радикалы, могут быть одинаковыми и разными.

Альдегиды

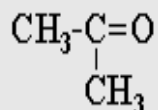


формальдегид
(метаналь)

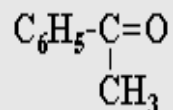


ацетальдегид
(этаналь)

Кетоны



ацетон
(пропанон)



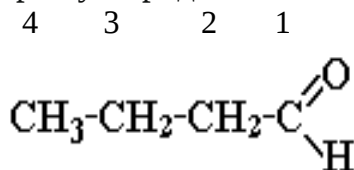
ацетофенон
(метилфенилкетон)

8.1.1. Изомерия и номенклатура альдегидов и кетонов

Для альдегидов и кетонов характерна структурная изомерия.

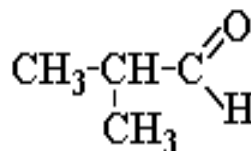
Изомерия **альдегидов**:

- изомерия углеродного скелета, начиная с C_4H_8O :



бутаналь

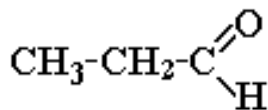
этилуксусный альдегид (р)



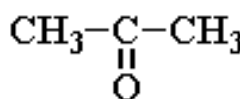
2-метилпропаналь

диметилуксусный альдегид (р)

- межклассовая изомерия с кетонами, начиная с C_3H_6O :

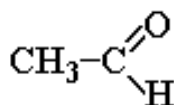


пропаналь

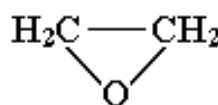


пропанон
(ацетон)

- с циклическими оксидами (с C_2H_4O):

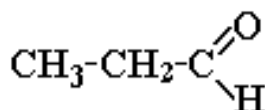


этаналь
(ацетальдегид)



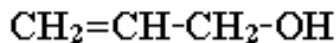
этиленоксид
(эпоксид)

- с непредельными спиртами и простыми эфирами (с C_3H_6O):

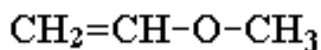


пропаналь

метилуксусный альдегид



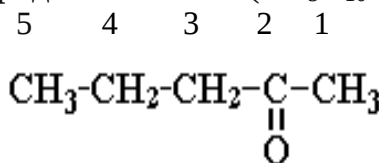
аллиловый спирт



метилвиниловый эфир

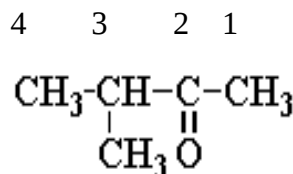
Изомерия **кетонов**:

- углеродного скелета (с $C_5H_{10}O$):



пентанон-2

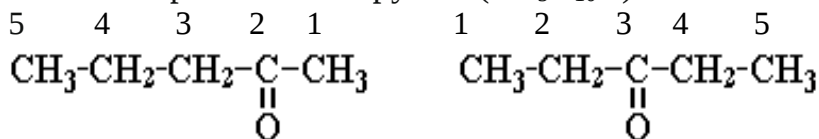
метилпропилкетон (р)



3-метилбутанон-2

метилизопропилкетон (р)

- положения карбонильной группы (с $C_5H_{10}O$)



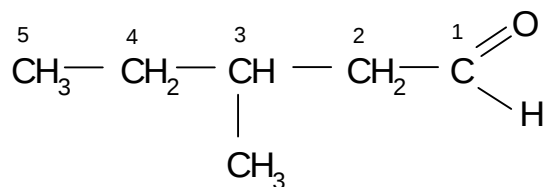
пентанон-2

пентанон-3

метилпропилкетон (р)

диэтилкетон (р)

- межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).
- Названия предельных альдегидов **по женеvской (систематической) номенклатуре** образуются от названия алкана с тем же числом атомов углерода в молекуле с добавлением суффикса **-аль**. Нумерацию атомов углерода главной цепи начинают с атома углерода альдегидной группы. Поэтому она всегда располагается при первом атоме углерода, и указывать её положение цифрой нет необходимости.
- **По рациональной номенклатуре** за основу берётся «уксусный альдегид», а ответвления называются как радикалы



3-метилпентаналь (с)

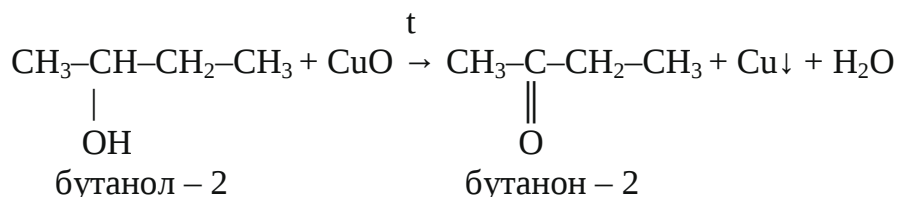
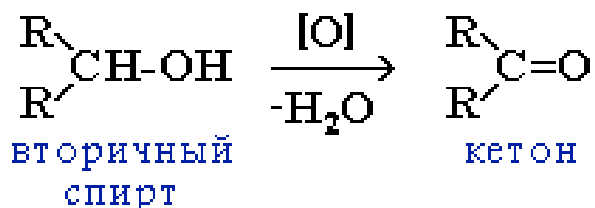
вторичный изобутил уксусный альдегид (р)

- Наряду с систематической и рациональной номенклатурой используют **тривиальные названия** широко применяемых альдегидов.

Формула	Название		
	систематическое	рациональное	тривиальное
$H_2C=O$	метаналь	формальдегид	муравьиный альдегид
CH_3CHO	этаналь	ацетальдегид	уксусный альдегид
CH_3CH_2CHO	пропаналь	метилуксусный альдегид	пропионовый

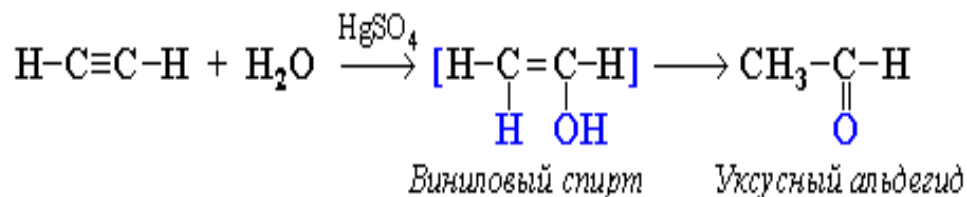
Чтобы предотвратить превращение альдегида в кислоту, его отгоняют в ходе реакции ($t_{\text{кип. альдегида}} < t_{\text{кип. кислоты}}$)

При окислении вторичных спиртов образуются кетоны, а третичные спирты в этих условиях не окисляются:

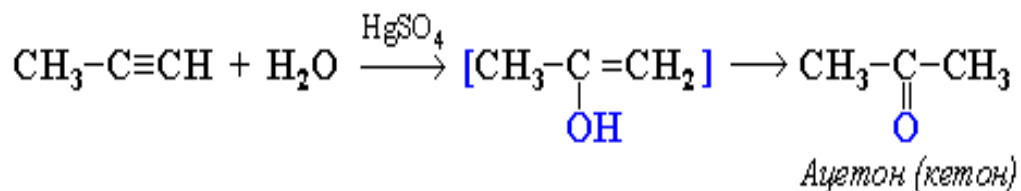


2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

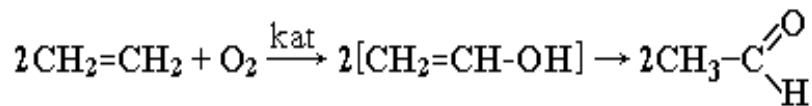
Ацетиленовые углеводороды присоединяют молекулу воды в кислотной среде в присутствии солей двухвалентной ртути. Поскольку присоединение протекает по правилу Марковникова, из ацетилена можно получить ацетальдегид (уксусный альдегид):



Из гомологов ацетилена получают только кетоны:



3. Окисление алкенов (катализаторы - хлориды Pd и Cu)



Этот способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы.

4. Кумольный способ получения ацетона (наряду с фенолом).



8.1.3. Физические и химические свойства

Физические свойства

Простейший альдегид – муравьиный – газ с весьма резким запахом, альдегиды $\text{C}_2\text{--C}_5$ – жидкости, хорошо растворимые в воде, высшие – твердые вещества. Альдегиды обладают удушливым запахом, который при многократном разведении становится приятным, напоминая запах плодов.

Альдегиды кипят при более низкой температуре, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Это связано с отсутствием в альдегидах водородных связей. В то же время температура кипения альдегидов выше, чем у соответствующих по молекулярной массе углеводородов, что связано с высокой полярностью альдегидов. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает. Физические свойства некоторых альдегидов представлены в табл. 13

Таблица 13

Физические свойства некоторых альдегидов

Название альдегида (т)	Формула	$t^{\circ}_{\text{кип.}}, ^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см^3
Муравьиный	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	-92,0	-21,0	0,815
Уксусный	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$	-123,5	20,08	0,784
Пропионовый	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \end{array}$	-102,0	48,8	0,806

Масляный	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{C}-\text{H} \end{array}$	-99,0	75,7	0,804
Валериановый	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{C}-\text{H} \end{array}$	-91,5	103	0,8095
Капроновый	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}-\text{H} \end{array}$	-56,0	128	0,8139
Энантовый	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}-\text{H} \end{array}$	-43,3	152,8	0,8495

Низшие кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. В основном, кетоны обладают приятным запахом, напоминающим запах цветов. Как и альдегиды, кетоны кипят при более низкой температуре, чем соответствующие спирты, однако выше, чем углеводороды. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает. Физические свойства некоторых кетонов представлены в табл.14

Таблица 14

Физические свойства некоторых кетонов

Название кетона (с)	Формула	$t^{\circ}_{\text{пл.}}$, $^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}_{\text{кип.}}$, $^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см^3
Пропанон	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	-95,35	56,2	0,7899
Бутанон	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-86,4	79,6	0,8054
Пентанон-2	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-77,8	101,7	0,8089
Пентанон-3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-42,0	102,7	0,8138

Для карбонильных соединений характерны реакции различных типов:

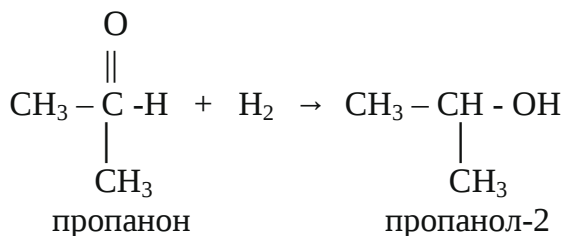
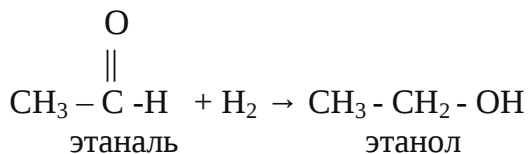
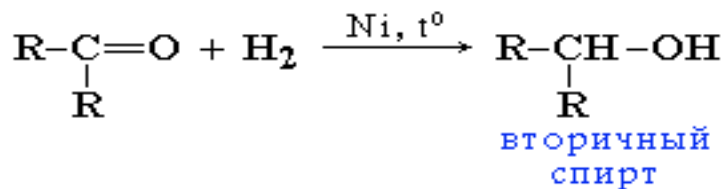
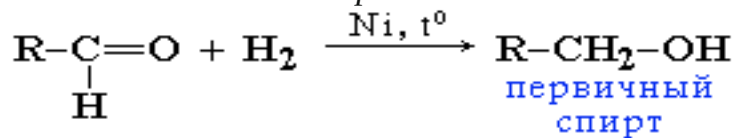
- присоединение по карбонильной группе;
- полимеризация;
- конденсация;
- восстановление и окисление.

Химические реакции альдегидов и кетонов.

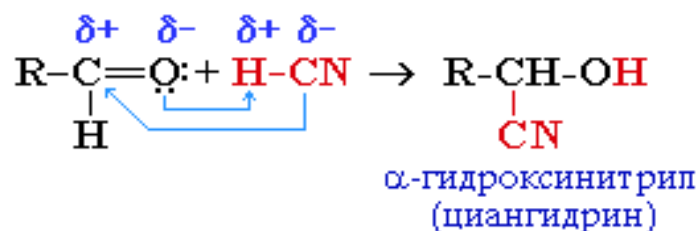
Альдегиды и кетоны чрезвычайно реакционноспособные органические вещества. Многие их реакции протекают без нагревания и давления. Особенно характерные для альдегидов и кетонов реакции, которые протекают с участием карбонильной группы. Существуют, однако, некоторые различия в реакциях альдегидов и кетонов.

Реакции присоединения. К карбонильной группе альдегидов и кетонов может присоединяться ряд различных веществ. При этом одна из связей, соединяющих атомы кислорода и углерода в карбонильной группе, разрывается, и к образовавшимся свободным валентностям присоединяются части реагирующего вещества. Если присоединяющееся вещество содержит водород, то последний всегда направляется к карбоксильному кислороду; карбонильная группа при этом превращается в гидроксильную.

а) Восстановление альдегидов и кетонов (гидрирование). Присоединение водорода по кратной связи $C=O$ происходит при нагревании в присутствии катализаторов гидрирования (никель, платина, палладий). При восстановлении альдегидов образуются *первичные* спирты, а при восстановлении кетонов – *вторичные*:



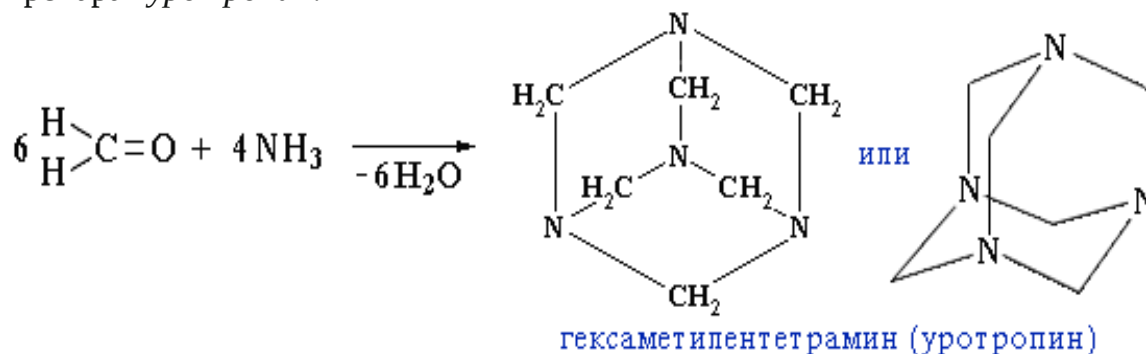
б) Присоединение циановодорода. Альдегиды и кетоны присоединяют по карбонильной группе полярную молекулу синильной кислоты (циановодород). Присоединение идёт в соответствии с распределением электронной плотности в реагентах.



Получающиеся в этом случае соединения носят название циангидринов (или оксинитрилов). Данная реакция используется для удлинения углеродной цепи, а также для получения α-гидроксикислот R-CH(COOH)OH

Взаимодействие альдегидов и кетонов с аммиаком и его производными

Реакция альдегидов и кетонов с аммиаком может сопровождаться циклизацией продуктов присоединения. Например, взаимодействие аммиака с формальдегидом, как показал А.М. Бутлеров, приводит к образованию гексаметилентетрамина, известного как медицинский препарат **уротропин**:

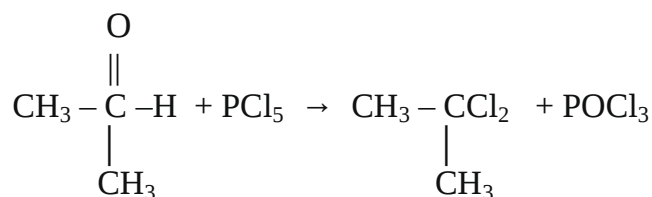
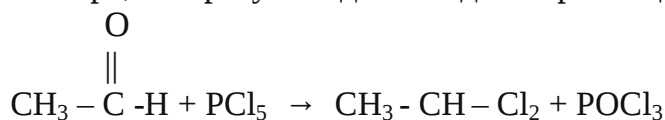


Уротропин в больших количествах применяется в производстве смол и пластмасс. Нитрование гексаметилентетрамина приводит к образованию сильного взрывчатого вещества "**гексоген**":



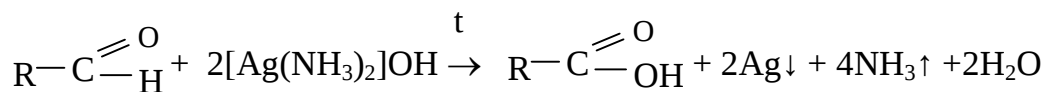
Реакции замещения в ряду альдегидов и кетонов приводят к замене кислорода карбонильной группы на другие атомы или радикалы

Действие пятигалогидного фосфора. При действии, например, пятихлористого фосфора происходит замещение карбонильного кислорода на два атома хлора, и образуется дигалоидное производное углеводорода:

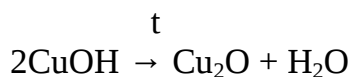
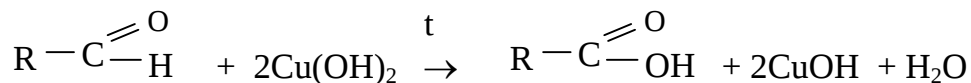


Реакции окисления. Альдегиды легко окисляются различными окислителями, переходя в карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода:

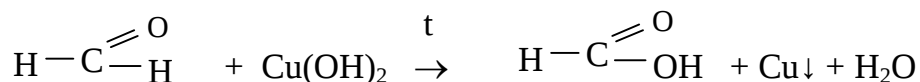
а) реакция "серебряного зеркала" - окисление аммиачным раствором оксида серебра:



б) окисление гидроксидом меди (II) с образованием сначала жёлтого осадка CuOH , затем красно-кирпичного осадка Cu_2O .



Муравьиный альдегид в отличие от остальных альдегидов восстанавливает оксид меди до металлической меди, образуя медное зеркало:

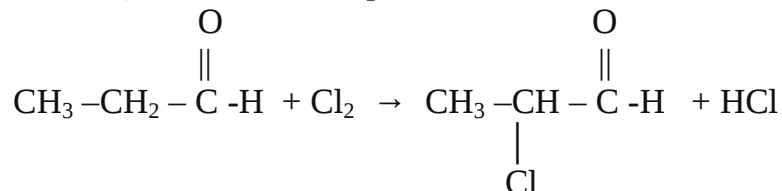


Данные реакции являются **качественными на альдегидную группу**.

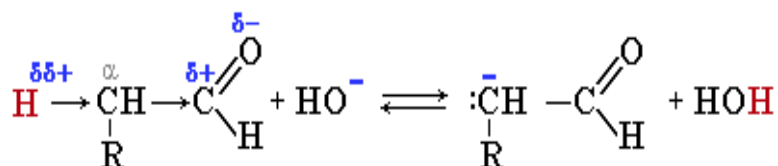
Кетоны не вступают в реакцию "серебряного зеркала".

Реакции с участием атома водорода в α-положении относительно карбонильной группы.

Действие галоидов. Карбонильная группа в альдегидах и кетонах сильно влияет на подвижность водородных атомов, находящихся в углерода, стоящего рядом с карбонильной группой (в α-положении). Так, например, при действии на альдегиды или кетоны брома или хлора они легко замещают атомы водорода в α-положении:

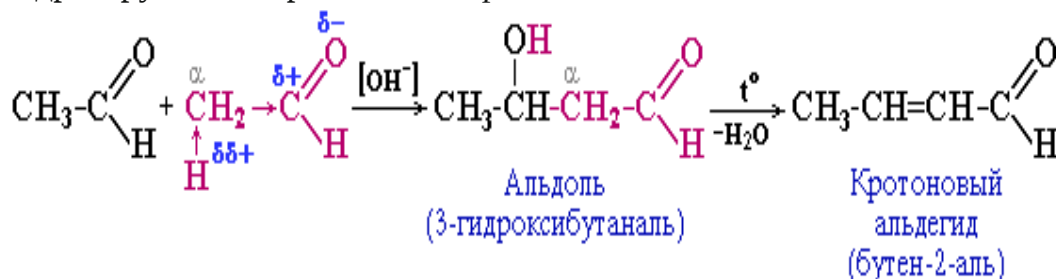


Реакции конденсации. Реакциями конденсациями называются такие реакции уплотнения, при которых происходит образование новых углерод-углеродных связей. Реакции конденсации могут протекать без выделения простых молекул (воды, аммиака, хлороводорода и т.п.) или с выделением их. В молекуле альдегида или кетона на α-атоме углерода (соседнем с карбонильной группой) под влиянием – I-эффекта карбонила понижена электронная плотность. Это вызывает поляризацию связи С α-Н и способствует отщеплению атома водорода в форме протона (H⁺). В частности, происходящий под действием оснований отрыв протона от α-углеродного атома, приводит к образованию соответствующего карбаниона.



Такие карбанионы могут играть роль нуклеофилов по отношению к карбонильной группе другой молекулы альдегида или кетона. Поэтому оказываются возможными реакции, в которых одна молекула карбонильного соединения (в форме карбаниона) присоединяется к С=О-группе другого карбонильного соединения.

Например, уксусный альдегид на холоде, при действии разбавленных растворов щелочей превращается в *альдоль*; при проведении реакции в более жестких условиях (при нагревании) альдоль дегидратируется с образованием *кротонового альдегида*.



Конденсацию альдегидов или кетонов, протекающую по первому типу, называют **альдольной конденсацией**, или **альдольным присоединением**, а по второму типу - **кротоновой конденсацией**.

Характерные реакции альдегидов - образование сложных эфиров, полимеризация, образование ацеталей.

8.1.4. Отдельные представители.

Муравьиный альдегид (формальдегид) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ - бесцветный газ с резким специфическим запахом; хорошо растворим в воде. Температура кипения -21°C . **Формальдегид ядовит!** Водный раствор формальдегида, содержащий 40 г формальдегида в 100 мл раствора, носит название *формалина*, и применяют для дезинфекции помещений. В сельском хозяйстве формалин используют для протравливания семян, в кожевенной промышленности - для обработки кож. Метаналь необходим для получения уротропина - лекарственного вещества, применяется для производства фенолформальдегидных, карбамидных и других синтетических полимеров; в синтезе лекарственных веществ (уротропин); как дезинфицирующее средство; консервант биологических препаратов (благодаря способности свертывать белок).

Этаналь (уксусный альдегид, или ацетальдегид) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ - жидкость с резким, неприятным запахом и температурой кипения 21°C , хорошо растворим в воде. Из уксусного альдегида в промышленных масштабах получают уксусную кислоту. Он используется для производства различных пластмасс и ацетатного волокна. **Уксусный альдегид ядовит!**

Простейшим кетоном является диметилкетон, который обычно называют **ацетон** $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$. Ацетон - бесцветная жидкость с характерным запахом, кипит при 56°C , хорошо растворим в воде. Применение уксусного альдегида:

- производство уксусной кислоты; органический синтез;
- ацетон - хороший растворитель лаков, красок, ацетатов целлюлозы; сырье для синтеза различных органических веществ;
- в производстве киноплёнки, бездымного пороха.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

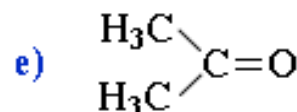
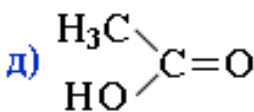
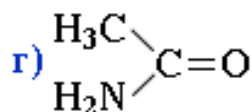
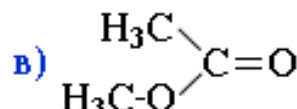
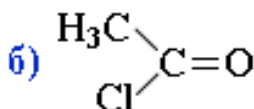
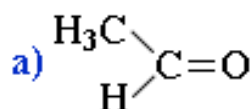
- Какова общая формула альдегидов и кетонов?
Какие виды изомерии характерны для альдегидов и кетонов?
- Каковы химические свойства предельных альдегидов и кетонов. Напишите уравнения реакций
- Напишите структурные формулы следующих соединений: изопропил уксусный альдегид, вторичный изобутил уксусный альдегид, метил первичный изобутил кетон, диэтилкетон, диизопропил кетон и назовите их по систематической номенклатуре.
Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2,3-диметилбутаналь; б) 3,3,4-триметилпентаналь; в) 2,2,3,3-тетраметилгексаналь; и назовите их по систематической номенклатуре
- Напишите реакцию получения метил этил кетона, 2-метилгексанона-3
- Каковы способы получения альдегидов и кетонов?
- Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2$
б) $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$
- Напишите структурные формулы изомеров кетона с семью атомами углерода и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.
- Какой объём газообразного формальдегида необходимо растворить в 1 л воды (при н.у.), чтобы получить 40%-ный раствор формальдегида?
- Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (при н.у.). Определите состав смеси альдегидов (в %).
- Вещество, известное в быту как «сухой спирт» представляет собой продукт полимеризации уксусного альдегида. Какова его степень полимеризации, если молекулярная масса полимера равна 176?

ТЕСТЫ

1. Как называется функциональная группа альдегидов?

- А) гидроксогруппа
- В) карбоксильная группа
- С) карбонильная. группа
- Д) нитрогруппа

2. Какие из представленных структур относятся к альдегидам и кетонам?



- А) а - альдегид; в - кетон
- В) а - альдегид; е - кетон
- С) г - альдегид; д - кетон
- Д) в - альдегид; г - кетон

3. Сколько σ - и π - связей в молекуле метаналь?

- А) 2 σ и 2 π
- В) 3 σ и 1 π
- С) 1 σ и 3 π
- Д) 1 σ и 1 π

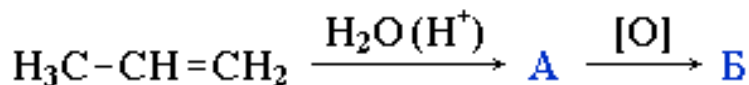
4. Альдегид, не имеющий углеводородного радикала:

- А) уксусный
- В) масляный
- С) валериановый
- Д) муравьиный

5. Что образуется при окислении этаналь?

- А) спирт
- В) уксусная кислота
- С) муравьиная кислота
- Д) кетон

6. Веществом Б в схеме превращений является ...



- А) первичный спирт
- В) вторичный спирт
- С) альдегид
- Д) кетон

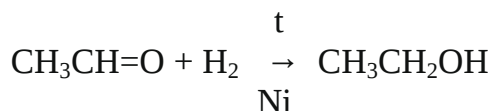
7. Из 92 г этанола получили 70 г этаналь. Какова массовая доля выхода продукта в % от теоретически возможного?
 А) 30% В) 56% С) 79% D) 92%
8. Какой из нижеприведенных кетонов является изомером бутаналь?
 А) диэтилкетон В) метилпентилкетон
 С) этилбутилкетон D) метилэтилкетон
9. Кто изобрёл метод синтеза уксусного альдегида из ацетилен?
 А) Бутлеров В) Кекуле С) Марковников D) Кучеров
10. Какой продукт получается при восстановлении альдегидов в мягких условиях?
 А) спирт В) кетон С) кислота D) эфир
11. Какие реакции характерны для альдегидов?
 1) окисления 2) этерификации 3) восстановления 4) обмена
 А) 1,2 В) 1,3 С) 1,4 D) 2,4
12. Какое вещество при взаимодействии с водой в присутствии ионов ртути (II) образует ацетон?
 А) пропанол 1 В) пропанол 2
 С) пропионовая кислота D) диметилловый эфир
13. Какой продукт получается при восстановлении кетонов?
 А) первичный спирт В) вторичный спирт
 С) кислота D) эфир
14. Какой простейший альдегид имеет изомер, относящийся к классу кетонов?
 А) этаналь В) бутаналь С) пропаналь D) пентаналь
15. Какое соединение при взаимодействии с водой даёт альдегид?
 А) бутин-1 В) этин С) бутин-2 D) бутадиен-1,3
16. Взаимодействие какого соединения с водой приводит к образованию кетона?
 А) бутин-1 В) ацетилен С) бутен-2 D) бутадиен-1,3
17. При восстановлении какого вещества образуется альдегид?
 А) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CONH}_2$ В) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
 С) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ D) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{COOH}$
18. В промышленности ацетон получают кумольным способом. Вторым продуктом этого производства является:
 А) ацетальдегид В) метанол
 С) уксусная кислота D) фенол
19. Водный раствор формальдегида называется:
 А) муравьиный спирт В) карболовая кислота
 С) формалин D) нашатырный спирт

Примеры решения задач

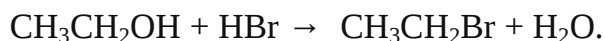
Задача 1. Как в две стадии из уксусного альдегида получить бромэтан?

Решение:

Уксусный альдегид можно восстановить водородом до этанола:



а этанол обработать бромоводородной кислотой:



Задача 2. Соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди (II) превратилось в соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Определите строение исходного соединения.

Решение. Если бы два атома хлора находились у разных атомов углерода, то при обработке щелочью мы получили бы двухатомный спирт, который не окисляется $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Если бы два атома хлора находились при одном атоме углерода в середине цепи, то при обработке щелочью мы получили бы кетон, который не окисляется $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Следовательно, искомое вещество - 1,1-дихлорбутан, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$. При щелочном гидролизе этого вещества образуется бутановый (масляный) альдегид:



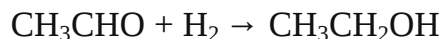
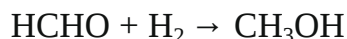
который окисляется гидроксидом меди (II) до бутановой (масляной) кислоты:



Ответ: 1,1-дихлорбутан.

Задача 3. Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (н.у.). Определите массовые доли альдегидов в смеси (в %).

Решение: Пусть в смеси находилось x моль HCHO и y моль CH_3CHO . тогда масса смеси равна: $30x + 44y = 17,8$ г. Для полного гидрирования смеси по уравнениям



требуется $(x+y)$ моль водорода, или $11,2/22,4 = 0,5$ моль.

Решая систему двух уравнений для x и y , находим: $x = 0,3$, $y = 0,2$

Массовые доли альдегидов в смеси равны:

$$\omega(\text{HCHO}) = 0,3 \cdot 30 / 17,8 = 0,506, \text{ или } 50,6\%,$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{CHO}) = 0,2 \cdot 44 / 17,8 = 0,494, \text{ или } 49,4\%.$$

Ответ: 50,6% муравьиного альдегида, 49,4% уксусного альдегида.

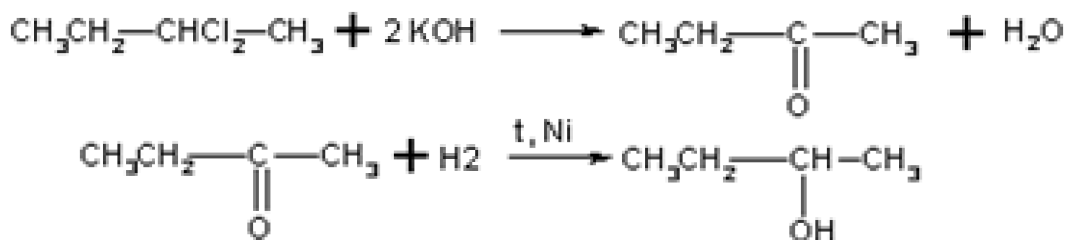
Задача 4. Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7% С, 6,3% Н и 56,0% Cl (по массе). 6,35 г паров этого соединения занимают объем 1,12 л (н.у.). При гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из С, Н, О, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт.

Решение: В объеме 1,12 л содержится $1,12/22,4 = 0,05$ моль данного вещества. Его молярная масса равна $6,35/0,05 = 127$ г/моль. В одном моле вещества содержится $127 \cdot 0,56 = 71$ г Cl (два моля), $127 \cdot 0,377 = 48$ г С (четыре моля) и $127 \cdot 0,063 = 8$ г Н (восемь молей).

Формула вещества - $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$.

Вторичные спирты образуются при восстановлении кетонов, следовательно, при гидролизе $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ образуется кетон. Это означает, что два атома хлора находятся при одном атоме углерода в середине цепи. Искомое вещество - 2,2-дихлорбутан, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$.

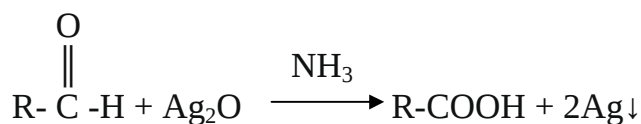
Уравнения реакций:



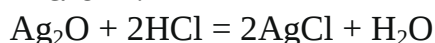
Ответ: 2,2-дихлорбутан, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$.

Задача 5. К 1,17 г смеси пропанола-1 и неизвестного альдегида добавили аммиачный раствор 5,80 г оксида серебра и слегка нагрели. Выпавший при этом осадок отфильтровали, а непрореагировавший оксид серебра перевели в хлорид серебра, масса которого оказалась равной 2,87 г. Определите строение взятого альдегида, если молярное отношение альдегида к спирту в исходной смеси равно 3:1.

Решение: С оксидом серебра в аммиачном растворе реагирует только альдегид:



Непрореагировавший Ag_2O перевели в AgCl действием избытка соляной кислоты:



$\nu(\text{AgCl}) = 2,87/143,5 = 0,02$ моль. В эту реакцию вступило $0,02/2 = 0,01$ моль Ag_2O , а всего было $5,8/232 = 0,025$ моль Ag_2O ; следовательно, в реакцию с альдегидом вступило $0,025 - 0,01 = 0,015$ моль Ag_2O .

$\nu(\text{RCH=O}) = \nu(\text{Ag}_2\text{O}) = 0,015$ моль.

Пропанола-1 в смеси было в 3 раза меньше, чем альдегида:

$\nu(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 0,015/3 = 0,005$ моль.

Масса пропанола-1 равна $0,005 \cdot 60 = 0,3$ г, а общая масса смеси - 1,17 г, следовательно, масса альдегида равна $1,17 - 0,3 = 0,87$ г.

Молярная масса альдегида: $M(\text{RCH=O}) = 0,87/0,015 = 58$ г/моль, что соответствует уксусному альдегиду $\text{CH}_3\text{-CH=O}$

Ответ. Уксусный альдегид, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} \end{array}$

Глава 9

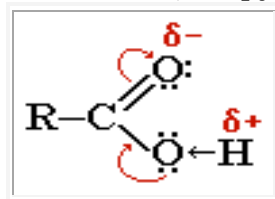
Карбоновые кислоты

9.1. Классификация карбоновых кислот.

Карбоновые кислоты и их производные относятся к наиболее распространённым в быту и в промышленности органическим соединениям. Уксусная кислота – одна из первых кислот, которая была известна человеку (в древности при скисании вина получали уксус, а из него – кислоту).

Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, в молекуле которых содержится одна или несколько карбоксильных групп –COOH.

Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы - карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга:



Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены смещением электронной плотности к карбонильному кислороду и вызванной этим дополнительной (по сравнению со спиртами) поляризации связи O–H.

Карбоновые кислоты классифицируют по **двум структурным признакам**:

1. По характеру углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой, различают кислоты:

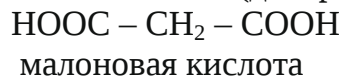
- предельные ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ - масляная);
- непредельные ($\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ - акриловая);
- ароматические ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ - бензойная).

2. По числу карбоксильных групп в молекуле карбоновые кислоты делят на:

- одноосновные (монокарбоновые)



- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).



9.2. Одноосновные карбоновые кислоты.

Одноосновные предельные карбоновые кислоты (табл.15).

Общая формула: $C_nH_{2n+1}COOH$ или $C_nH_{2n}O_2$.

Таблица 15

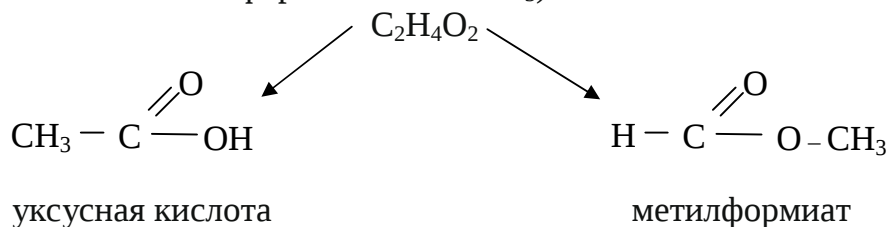
Одноосновные предельные карбоновые кислоты

Формула кислоты	Название		
	кислоты		солей (эфиров)
	тривиальное	систематическое	
$HCOOH$	муравьиная	метановая	формиаты
CH_3COOH	уксусная	этановая	ацетаты
CH_3CH_2COOH	пропионовая	пропановая	пропионаты
$CH_3(CH_2)_2COOH$	масляная	бутановая	бутираты
$CH_3(CH_2)_3COOH$	валериановая	пентановая	валераты
$CH_3(CH_2)_4COOH$	капроновая	гексановая	капраты
$CH_3(CH_2)_5COOH$	энантовая	гептановая	гептанаты
$CH_3(CH_2)_6COOH$	каприловая	октановая	октанаты
$CH_3(CH_2)_7COOH$	пеларгоновая	нонановая	нонанаты
$CH_3(CH_2)_8COOH$	каприновая	декановая	деканаты
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	пальмитиновая	гексадекановая	пальмитаты
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	стеариновая	октадециловая	стеараты

9.2.1. Изомерия и номенклатура

Структурная изомерия.

1. Для алифатических кислот - **изомерия углеродного скелета** (начиная с $C_4H_8O_2$).
2. Для ароматических - **изомерия положения заместителя** при бензольном кольце.
3. Межклассовая изомерия **со сложными эфирами** (например, уксусная кислота CH_3COOH и метиловый эфир метановой кислоты или метилформиат $HCOOCH_3$).



Оптическую изомерию проявляют карбоновые кислоты, в молекулах которых присутствует *асимметрический* атом углерода (sp^3 -атом, связанный с 4-мя различными заместителями).

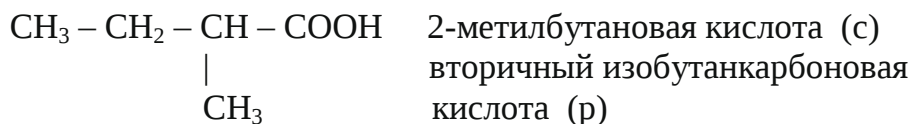
Например, 2-метилбутановая кислота $C_2H_5CH(CH_3)COOH$ существует в виде двух оптических изомеров.

По рациональной номенклатуре – названия кислот производятся от названий углеводородов, соответствующих радикалам, с которыми связана карбоксильная группа, с прибавлением окончания карбоновая кислота

По систематической номенклатуре:

1. Главную цепь выбирают таким образом, чтобы атом углерода карбоксильной группы оказался в ней.
2. Нумерация атомов углерода главной цепи начинается с атома углерода карбоксильной группы.
3. Полное название данной кислоты образуется от названия алкана с тем же числом атомов углерода в молекуле с добавлением «-овая кислота».
4. Если углеводородный радикал разветвлен, то сначала называют номер атома углерода, при котором находится радикал. Если с основной цепью соединены два различных радикала, то первым из них указывается наиболее простой. Если с основной цепью соединены два или более одинаковых радикалов, то их количество указывается с использованием соответствующих префиксов: -ди, -три, -тетра и т. д.

4 3 2 1



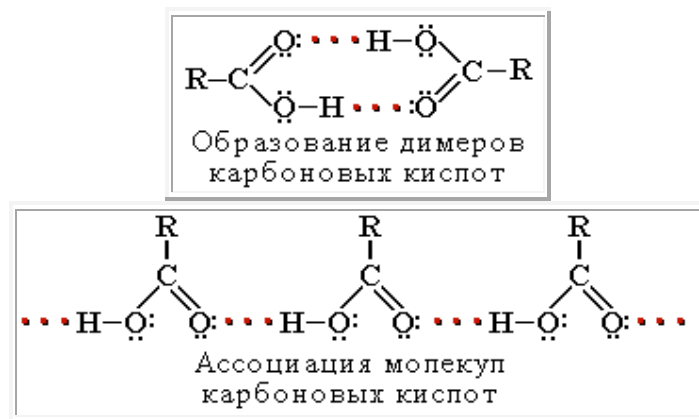
- Наиболее часто для карбоновых кислот применяются исторически возникшие название - **тривиальные**, связанные главным образом с природными источниками их получения. В этом случае атомы углерода в прямой цепи обозначают греческими буквами, начиная с атома углерода, соседнего с карбоксильной группой.

9.2.2. Физические свойства

Низшие (C_1 – C_4) – жидкости с характерным острым запахом, хорошо растворимы в воде. С возрастанием относительной молекулярной массы растворимость уменьшается, а температура кипения повышается. С C_5 – C_6 - маслянистые жидкости с неприятным запахом, в воде растворяются ограниченно. Высшие кислоты, начиная с пеларгоновой (нонановой) кислоты, твёрдые вещества, без запаха, нерастворимы в воде, но растворяются в спирте, эфире, бензоле. Молекулы карбоновых кислот

полярны и, подобно спиртам, могут образовывать водородные связи друг с другом и с молекулами некоторых других веществ, например, воды.

Растворимость в воде и высокие температуры кипения кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей. С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается



Физические свойства некоторых одноосновных карбоновых кислот представлены в табл.16

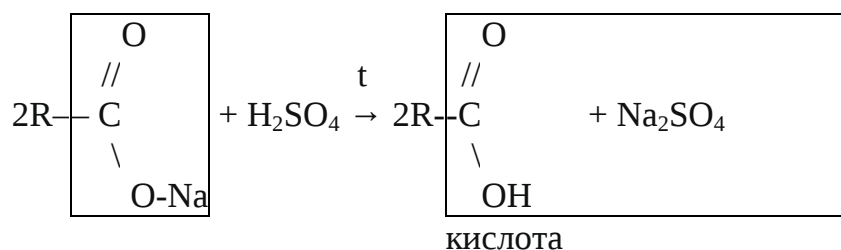
Таблица 16

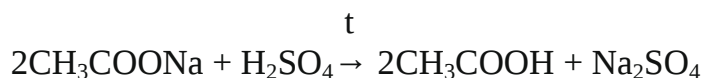
Физические свойства некоторых одноосновных карбоновых кислот

Название кислоты (т)	Формула	$t^{\circ}_{\text{кип.}}, ^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см ³
Муравьиная	НСООН	8,4	100,7	1,220
Уксусная	СН ₃ СООН	16,64	117,8	1,049
Пропионовая	С ₂ Н ₅ СООН	-20,8	141,0	0,993
Масляная	С ₃ Н ₇ СООН	-5,26	163,25	0,9577
Валериановая	С ₄ Н ₉ СООН	-33,83	186,05	0,9391
Капроновая	С ₅ Н ₁₁ СООН	-1,5	205	0,9274
Энантовая	С ₆ Н ₁₃ СООН	-7,5	223	0,920

9.2.3. Способы получения

В лаборатории – из солей карбоновых кислот действием сильных минеральных кислот при нагревании

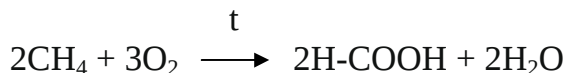




В промышленности:

1. Промышленный синтез муравьиной кислоты:

а) каталитическое окисление метана



б) нагреванием оксида углерода (II) с расплавом гидроксида натрия, давление 0,6÷0,8 МПа

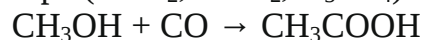


2. Промышленный синтез уксусной кислоты:

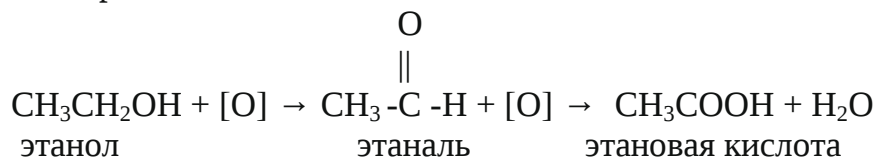
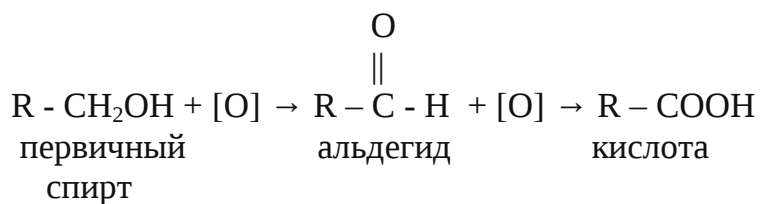
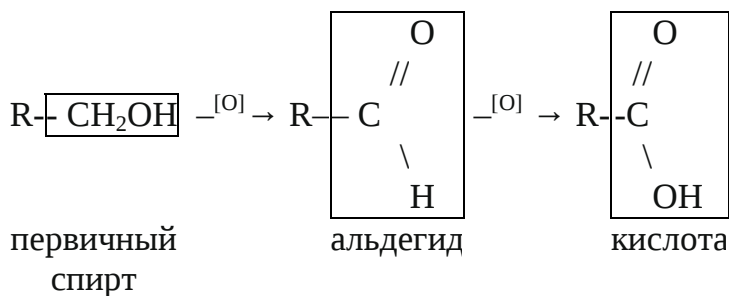
а) каталитическое окисление бутана кислородом воздуха:



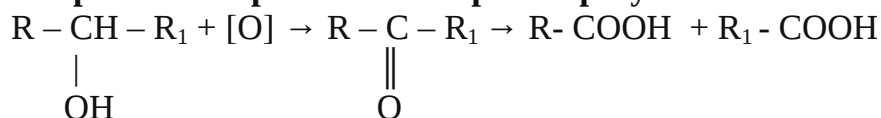
б) нагреванием смеси оксида углерода (II) и метанола на катализаторе (ZnCl_2 , CuCl_2 , H_3PO_4) под давлением 0,1 МПа

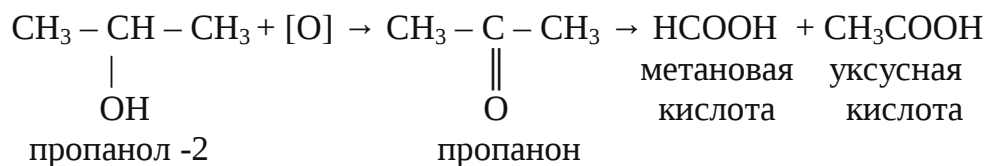


3. Окисление первичных спиртов и альдегидов (кислородом на катализаторе; KMnO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), идёт ступенчато – сначала получается альдегид, потом кислота. Вторичные и третичные спирты образуют несколько кислот.

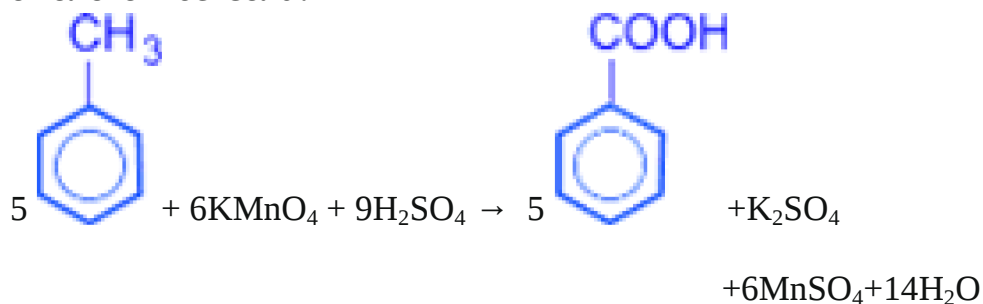


Вторичные и третичные спирты образуют несколько кислот

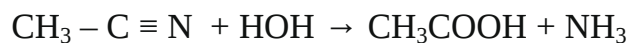
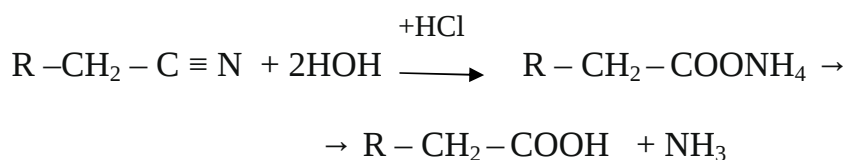




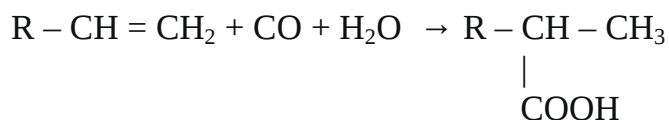
5. Ароматические кислоты синтезируют окислением гомологов бензола:



5. Гидролиз нитрилов кислот.



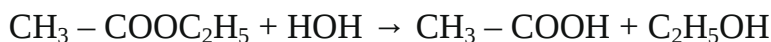
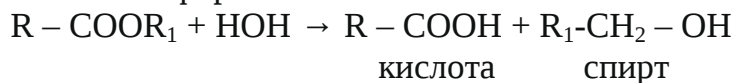
6. Синтез Реппе - взаимодействие непредельных углеводородов с CO и H₂O



Например, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
 $t = 300 - 400^\circ\text{C}$, $P = 100 \text{ кг/см}^2$, катализатор – H_3PO_4

7. Гидролиз функциональных производных:

- сложных эфиров



- трёхгалогенсодержащих

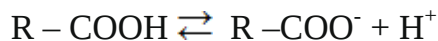


- ангидридов

- амидов

9.2.4. Химические свойства

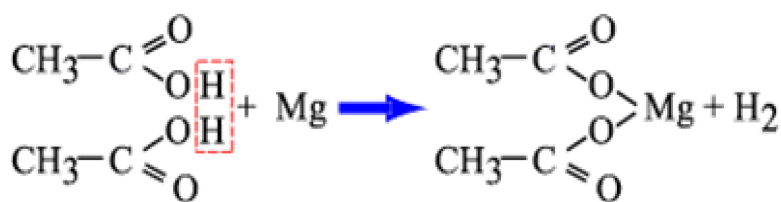
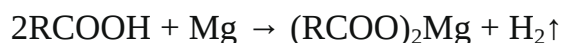
1. Из-за смещения электронной плотности от гидроксильной группы О–Н к сильно поляризованной карбонильной группе С=О молекулы карбоновых кислот **способны к электролитической диссоциации**:



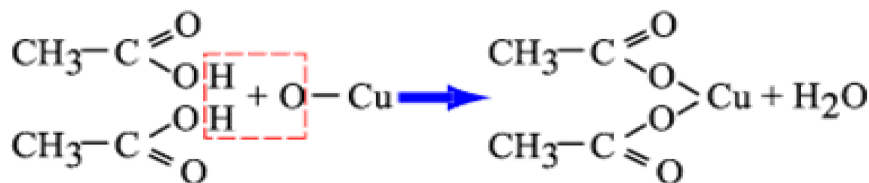
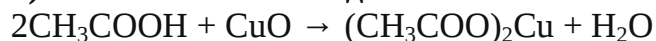
Сила карбоновых кислот в водном растворе невелика.

2. Карбоновые кислоты обладают свойствами, характерными для минеральных (неорганических) кислот. Они легко вступают в реакции:

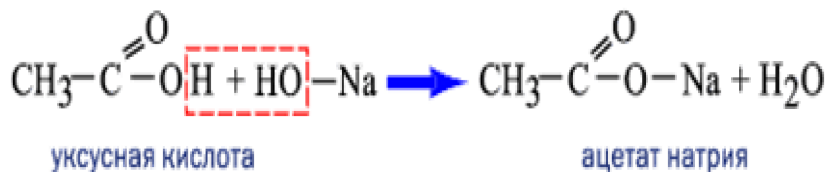
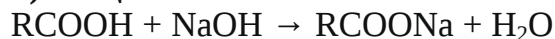
а) с **активными металлами** с выделением водорода, реагируют с основными и амфотерными оксидами, основаниями, солями более слабых кислот (реакция ионного обмена).



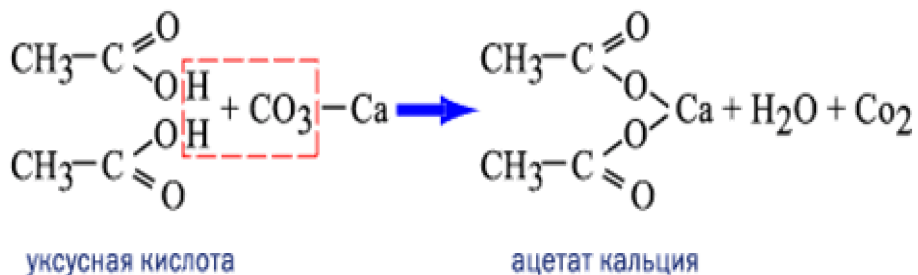
б) с **основными оксидами**:



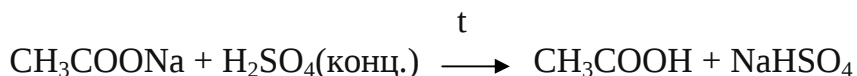
в) со **щелочами**:



г) с солями слабых кислот:

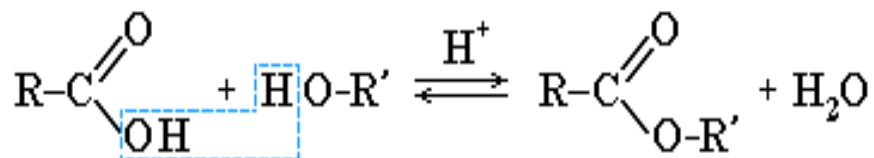


3. Карбоновые кислоты слабее многих сильных минеральных кислот (HCl, H₂SO₄ и т.д.) и поэтому вытесняются ими из их солей:



3. Образование функциональных производных:

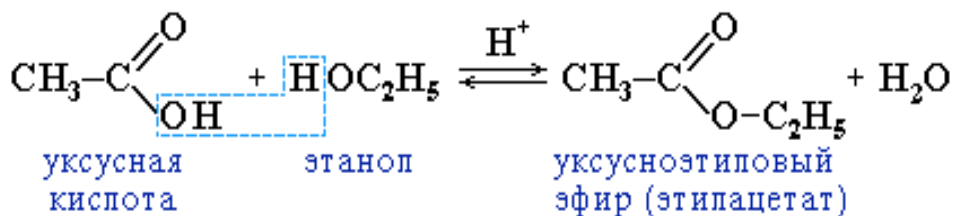
а) при взаимодействии со спиртами (в присутствии концентрированной серной кислоты H₂SO₄) образуются сложные эфиры. Образование сложных эфиров при взаимодействии кислоты и спирта в присутствии минеральных кислот называется реакцией этерификации (ether с латинского "эфир")



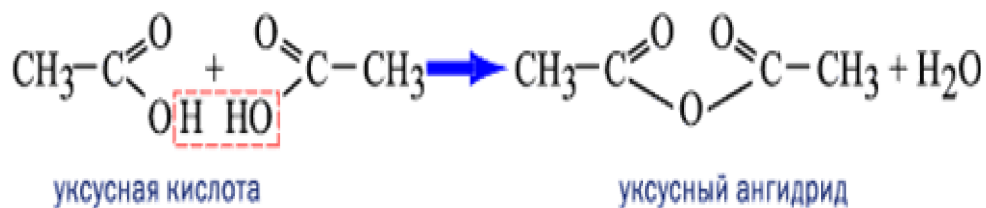
где R - радикал от кислоты, R' – радикал от спирта

В сложных эфирах муравьиной кислоты – формиатах, радикалом R является атом водорода.

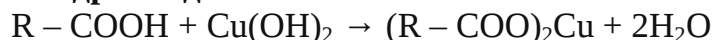
Например:



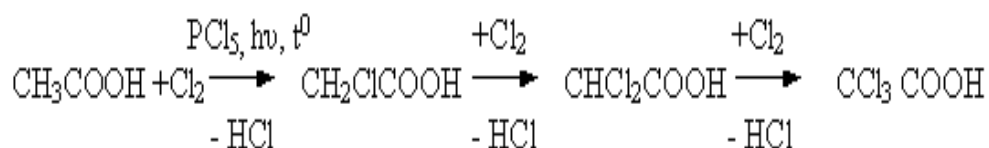
б) при воздействии водоотнимающих реагентов при температуре в результате **межмолекулярной дегидратации** образуются ангидриды:


$$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-OH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$$

4. С гидроксидами тяжёлых металлов

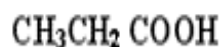
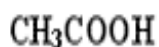
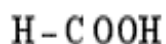

$$\begin{array}{ccccc} & & \text{O} & & \\ & & || & & \\ \text{R} - \text{COOH} + \text{H}_2 & \rightarrow & \text{R} - \text{C} - \text{H} & \rightarrow & \text{R} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{кислота} & & \text{альдегид} & & \text{первичный спирт} \end{array}$$

191



уксусная хлоруксусная дихлоруксусная трихлоруксусная **α -галогензамещённые кислоты** (в данном случае хлоруксусная кислота) сильнее соответствующих карбоновых (уксусной), так как за счёт атома хлора происходит перераспределение электронной плотности в молекуле и водород в виде протона отщепляется легче, а, значит, кислота будет более активной.

В гомологическом ряду карбоновых кислот их сила падает с увеличением углеводородного радикала, т.е. наиболее сильной является муравьиная кислота.



сила кислот уменьшается

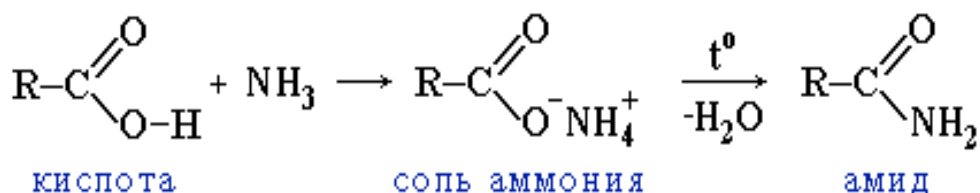
Если в непосредственной близости от карбоксильной группы углеводородный радикал содержит галоген, это увеличивает силу кислоты.

Уксусная кислота < монохлоруксусная кислота < дихлоруксусная кислота < трихлоруксусная кислота

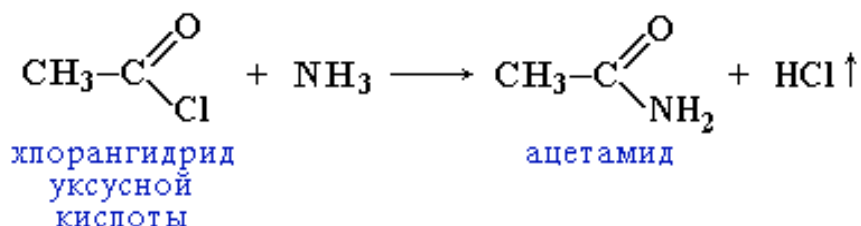
Трихлоруксусную кислоту можно отнести к сильным кислотам.

7. Реагируют с аммиаком на холоду с образованием солей аммония

Соли аммония карбоновых кислот термически неустойчивые соединения, при нагревании они отщепляют воду и превращаются в амиды кислот:



Вместо карбоновых кислот чаще используют их галогенангидриды:



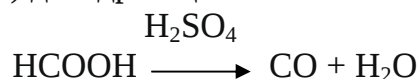
9.2.5. Отдельные представители

Муравьиная кислота – содержится в ядовитых железах рыжих муравьёв (лат. formica rufa), откуда она была впервые выделена и откуда получила своё название. Представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, кипящую при температуре 100,5⁰C), пары её сильно раздражают дыхательные пути, а сама она при попадании на кожу вызывает болезненные ожоги. Этим объясняется раздражающее действие крапивы (в листьях которой она содержится) и укусов муравьёв.

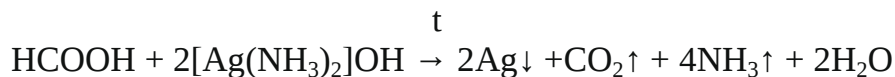
Смешивается с водой в любых соотношениях. Более реакционноспособная, обладает восстанавливающим свойством.

Так как у муравьиной кислоты гидроксильная и карбонильная группы находятся у единственного атома углерода, то свойства данной кислоты несколько отличаются от свойств карбоновых кислот:

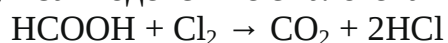
а) дегидратация



б) является хорошим восстановителем и даёт реакцию «серебряного зеркала» (как альдегиды):



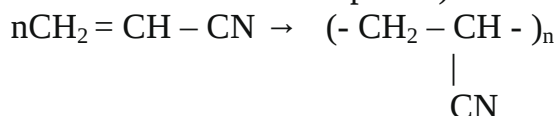
в) взаимодействие с галогенами:



г) Окисляется и аммиачным раствором гидроксида меди (II).

Муравьиная кислота применяется при крашении тканей, в кожевенном производстве – при промывке шкур после обработки их известью, в консервном и пивоваренном производстве – для дезинфекции бродильных чанов, в пчеловодстве, в медицине, в органическом синтезе, при получении растворителей. Из одноосновных кислот она самая сильная.

Большое значение имеет **диметилформамид** $\text{H}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$. В качестве растворителя его применяют при производстве волокна – **нитрон** (синтетическое волокно – акрилан)



Уксусная кислота (греч. «оксос» - кислый) – одно из первых органических соединений, известных в чистом виде ещё в IX веке. В обычных условиях при температуре $18\div 20^{\circ}\text{C}$ бесцветная жидкость с резким запахом, кипящую при $118,5^{\circ}\text{C}$. При температуре ниже $+16,6^{\circ}\text{C}$ (температура плавления) безводная затвердевает в виде кристаллов, похожих на лёд: вследствие этого безводная уксусная кислота получила название ледяной уксусной кислотой.

Смешивается с водой во всех соотношениях. Ледяная кислота – прекрасный растворитель для многих органических веществ. Разбавленный раствор ($3\div 5\%$) кислоты используется как пищевой уксус, пищевая кислота (уксусная эссенция, $70\div 80\%$). Ледяная и концентрированная кислоты вызывают ожоги на коже. Применяется при крашении, ситцепечатании, в кожевенном производстве, в пищевой и химической промышленности (производство ацетилцеллюлозы, из которой получают ацетатное волокно, органическое стекло, киноплёнку; для синтеза красителей, медикаментов и сложных эфиров). Если потребуется отвинтить ржавую гайку, рекомендуется положить на неё тряпку, смоченную в уксусной кислоте.

Масляная кислота – бесцветная жидкость с острым запахом, при большом разбавлении для неё характерен неприятный запах старого сливочного масла. Масляную кислоту используют в органическом синтезе для получения ароматизирующих добавок, пластификаторов и флотореагентов.

Стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ и пальмитиновая кислота $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – твёрдые кристаллические вещества, нерастворимые в воде, без вкуса и запаха. В виде сложных эфиров с глицерином входят в состав жиров. Представляет интерес соли щелочных металлов этих кислот. Натриевые и калиевые соли обладают моющим действием и составляют основную часть **мыла**. Твёрдые мыла – натриевые соли, жидкие – калиевые (медицинские). Эти мыла растворимы в воде, хорошо «мылятся». Пальмитиновая кислота в виде эфиров составляет главную часть пчелиного воска. Применяются также в качестве поверхностно-активных веществ, смазочных материалов в металлообработке.

9.3. Двухосновные предельные карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты, имеющие в своей молекуле две карбоксильные группы ($-\text{COOH}$), называются двухосновными или дикарбоновыми кислотами. Дикарбоновые кислоты, как и многие карбоновые, могут быть предельного или непредельного ряда. Общая формула предельных двухосновных кислот: $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$.

Номенклатура. Дикарбоновые кислоты также чаще всего называют исторически сложившимися названиями.

По рациональной номенклатуре их названия производят от названий углеводородов, остатки которых входят в состав кислот, с прибавлением слов дикарбоновая кислота.

Важные представители предельных двухосновных карбоновых кислот представлены в табл. 17

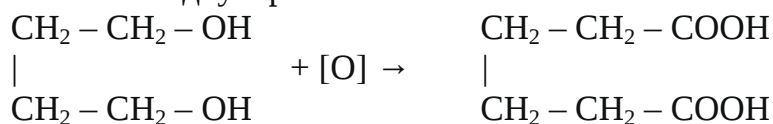
Таблица 17

Некоторые представители предельных двухосновных карбоновых кислот

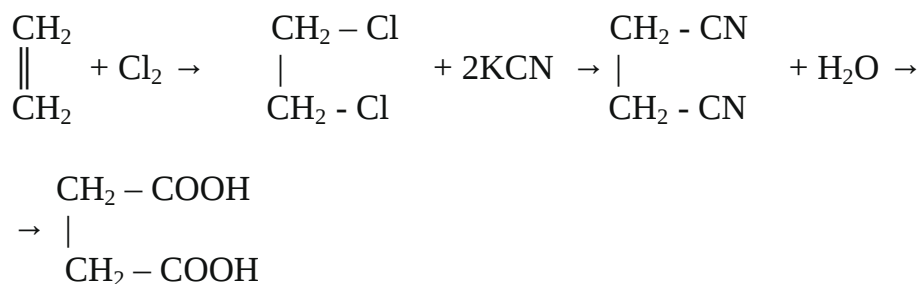
Формула кислоты	Название
HOOC - COOH	щавелевая кислота (т) этандиовая кислота (с) дикарбоновая кислота (р)
HOOC - CH ₂ - COOH	малоновая (т) метандикарбоновая (р) пропандиовая (с)
HOOC - (CH ₂) ₂ - COOH	янтарная (т) этандикарбоновая (р) бутандиовая (с)
HOOC - (CH ₂) ₃ - COOH	глутаровая (т) пентадиовая (с) пропандикарбоновая (р)
HOOC - (CH ₂) ₄ - COOH	адипиновая (т) гександиовая (с) бутандикарбоновая (р)

Способы получения

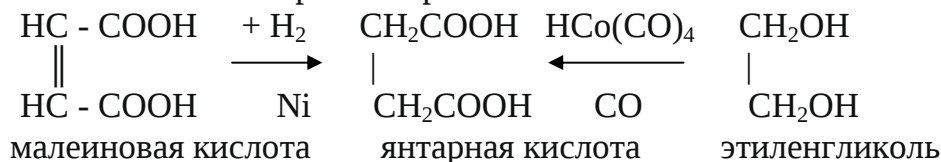
- Окисление двухпервичных гликолей



- Гидролиз (омыление) нитрилов



3. В промышленности янтарную кислоту получают гидрированием малеиновой кислоты и карбонилированием этиленгликоля.

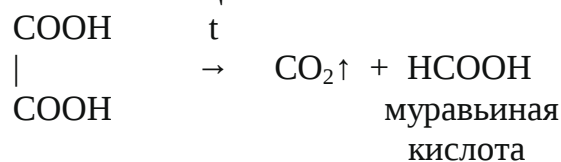


Свойства. Дикарбоновые кислоты предельного ряда представляют собой кристаллические вещества, растворимые в воде. Все дикарбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем монокарбоновые.

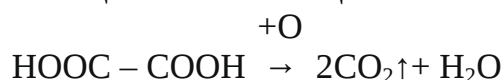
Для дикарбоновых кислот характерны все реакции, свойственные одноосновным кислотам. Они могут образовывать два ряда производных в зависимости от того, участвуют ли в реакции одна или две карбоксильные группы:

$\text{HOOC} - \text{COONa}$ кислая натриевая соль щавелевой кислоты
 $\text{NaOOC} - \text{COONa}$ полная натриевая соль щавелевой кислоты

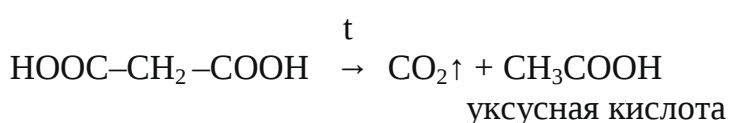
Разложение щавелевой кислоты:



Реакция окисления щавелевой кислоты:



Разложение малоновой кислоты:



Отдельные представители:

Щавелевая кислота – бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 189°C . Растворяется в воде и спиртах, трудно растворима в углеводородах. В виде солей (оксолатов) щавелевая кислота широко распространена в природе. Встречается во многих растениях (щавель, кислица). Способная окисляться, щавелевая кислота идёт на очистку металлов от ржавчины (металлургическая промышленность – удаление окалина), накипи. Используют щавелевую кислоту в качестве протравы при крашении тканей.

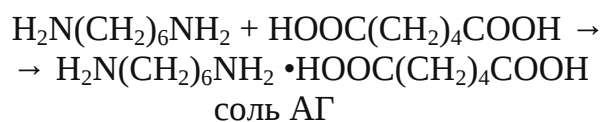
Малоновая кислота – бесцветное кристаллическое вещество, температура плавления 134°C (с разложением), растворяется в воде.

Малоновую кислоту используют в органическом синтезе для получения аминокарбоновых кислот, лекарственных веществ.

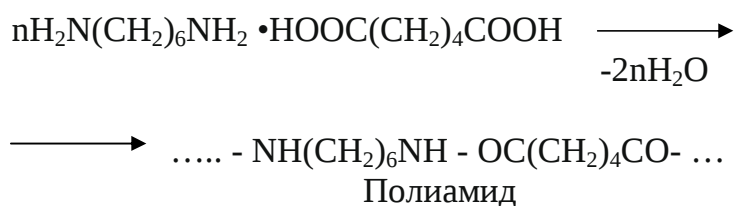
Янтарная кислота – бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 183⁰С, растворяется в воде и спиртах. Янтарная кислота найдена в природных продуктах (буром угле, янтаре). Янтарная кислота и её сложные эфиры широко используются в органическом синтезе и полимерной промышленности.

Глутаровая кислота – бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 97,5⁰С, легко растворяется в воде и спиртах. Встречается в природных продуктах, например, в свекловичном соке. Глутаровую кислоту используют в органическом синтезе для получения некоторых аминокарбоновых кислот.

Адипиновая кислота - белое кристаллическое вещество с температурой плавления 149⁰С, мало растворима в воде, лучше в спиртах, растворима в горячей воде. Содержится в продуктах окисления жиров. Является важным исходным веществом для производства синтетического волокна - **найлона**. Волокно найлон (анид) получается из полиамида – продукта поликонденсации так называемой соли АГ (гексаметилендиаминиадипинат). Соль АГ получается взаимодействием адипиновой кислоты с гексаметилендиамином в метаноле:



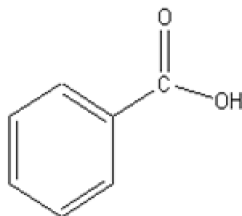
Поликонденсация проводится в автоклаве при 275÷280⁰С в атмосфере азота:



9.4. Ароматические карбоновые кислоты

Одноосновные кислоты ряда бензола.

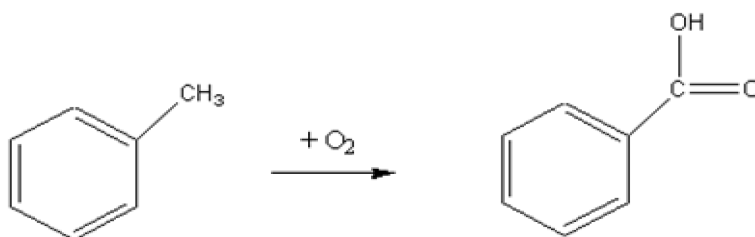
Простейшим представителем одноосновных ароматических карбоновых кислот является **бензойная кислота** $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ - великолепный консервант.



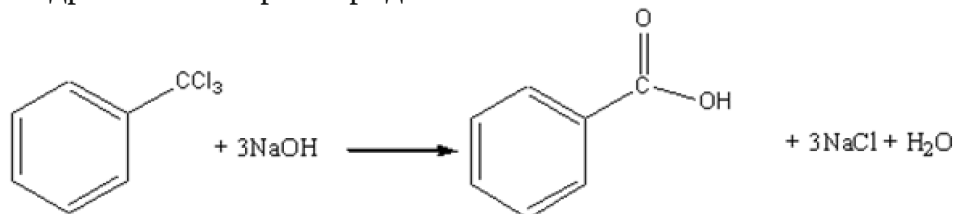
Бензойная кислота распространена в природе в растительном мире: в бальзамах, ладане, эфирных маслах. В животных организмах она содержится в продуктах распада белковых веществ. Это кристаллическое вещество, температура плавления $122,4^\circ\text{C}$, без запаха, легко возгоняется. В холодной воде растворяется плохо. Хорошо растворяется в спирте и эфире

Получение:

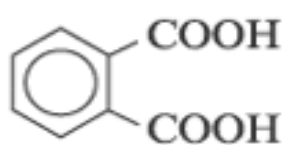
1. В промышленности получают окислением толуола кислородом воздуха:



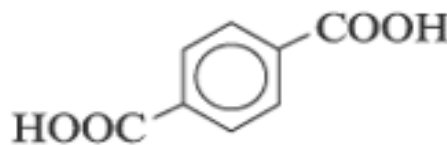
2. Гидролиз бензотрихлорида:



Двухосновные ароматические кислоты - **фталевая и терефталевая кислоты**.



фталевая кислота



терефталевая кислота

Фталевая кислота – бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 200°C , мало растворяется в воде. Широкое практическое применение имеют фталевый ангидрид и сложные эфиры фталевой кислоты – фталаты.

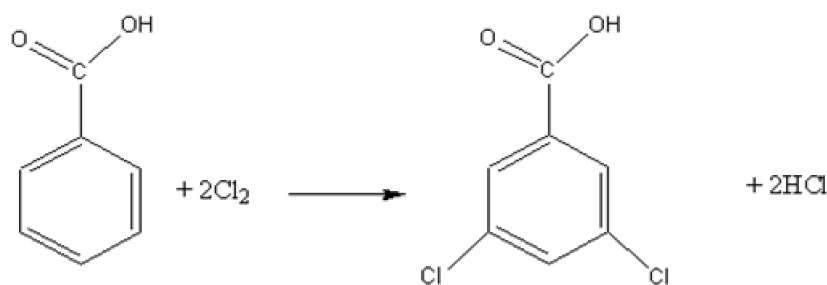
Терефталевая кислота – представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, при температуре 300°C она возгоняется, в запаянном капилляре плавится при 425°C . Мало растворима в воде и органических растворителях. Главным промышленным методом получения терефталевой кислоты является каталитическое окисление *p*-ксилола кислородом воздуха в жидкой фазе. Используется в производстве синтетического волокна (лавсана)

Химические свойства

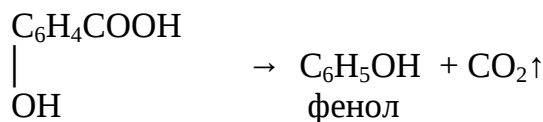
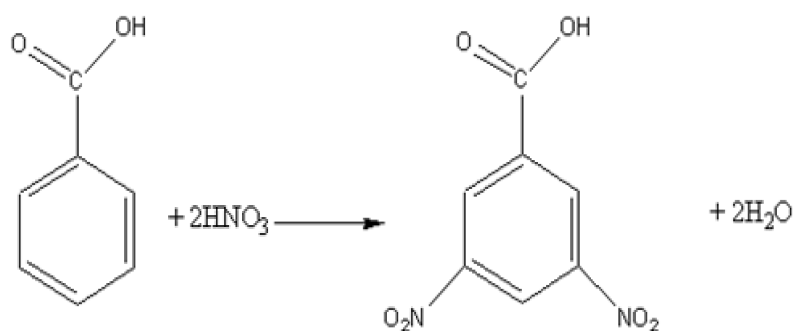
1) Свойства, типичные для карбоновых кислот

2) Реакции замещения в ядро:

а) галогенирование:



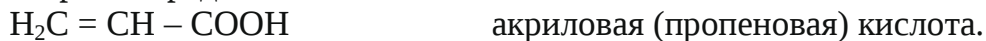
б) нитрование:



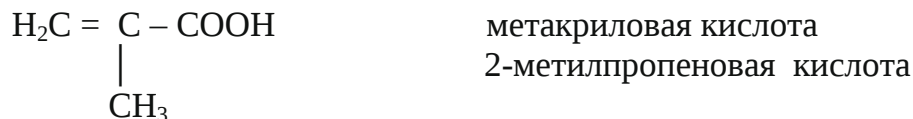
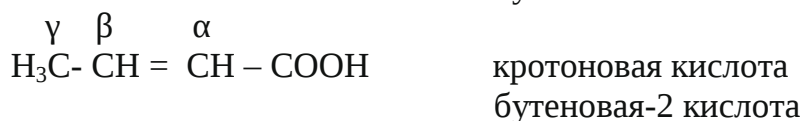
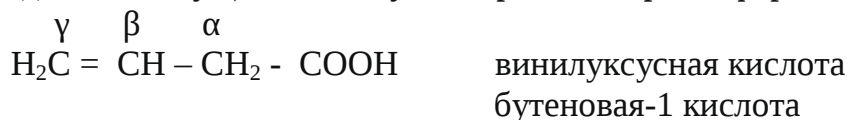
9.5. Непредельные карбоновые кислоты

К непредельным карбоновым кислотам относятся органические соединения, содержащие карбоксильную группу, соединённую с непредельным углеводородным радикалом (алкеном). Общая формула гомологического ряда $C_nH_{2n-1}COOH$.

Первым представителем класса является:



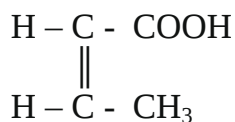
Следующий представитель этого ряда, содержащий 4 атома углерода, может существовать уже в трёх изомерных формах:



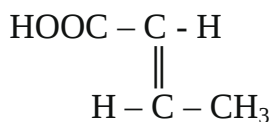
Положение двойной связи в непредельных кислотах по отношению к карбоксильной группе обозначается буквами греческого алфавита, указывающими места атомов углерода, между которыми находится двойная связь, с добавлением слов непредельная кислота. Так, например, винилуксусная кислота является β , γ - непредельной кислотой, а акриловая и метакриловая – α , β - непредельными кислотами.

Из структурных формул этил кислот видно, что изомерия непредельных кислот зависит от разветвлённости цепи углеродных атомов и положения двойной связи.

Для непредельных кислот характерна **геометрическая изомерия** (или *цис*- и *транс* – изомерия).



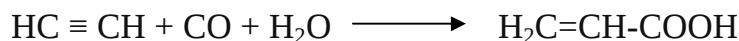
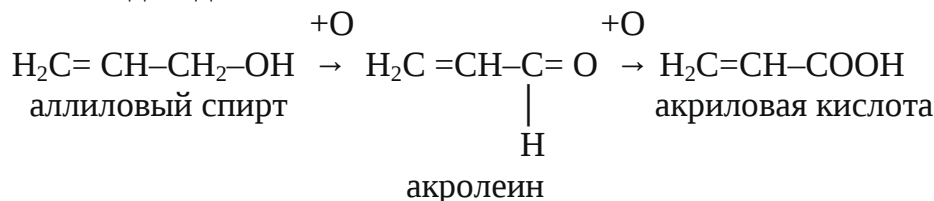
цис- изомер
(изокротоновая кислота)



транс- изомер
(кротоновая кислота)

Кротоновая кислота (*транс*-изомер) представляет собой твёрдое вещество с температурой плавления $72^\circ C$; изокротоновая кислота (*цис*-изомер) – при обычных условиях жидкость с температурой плавления $16^\circ C$.

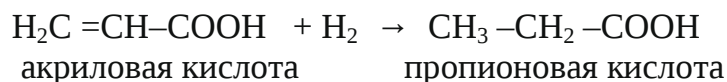
Способы получения непредельных кислот аналогичны способам получения предельных кислот. Так, например, непредельные кислоты получают при осторожном окислении соответствующих непредельных спиртов и альдегидов:



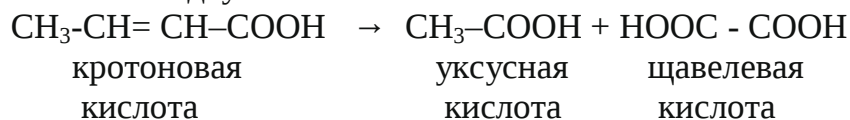
Свойства. Низшие представители непредельных кислот – жидкости с резким запахом, хорошо растворимые в воде. Высшие непредельные кислоты – твёрдые вещества, без запаха, нерастворимые в воде.

Для непредельных кислот характерно большинство реакций кислот предельного ряда (образование солей, сложных эфиров, ангидридов, галогидпроизводных и т.д.) и, кроме того, ряд реакций, свойственных непредельным углеводородам.

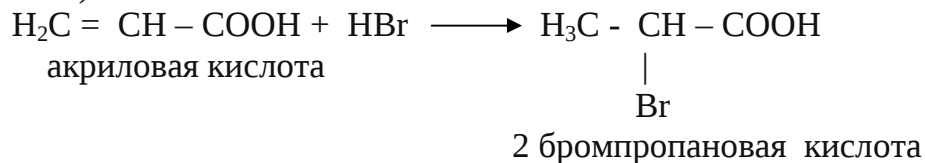
При присоединении водорода в присутствии катализаторов из ненасыщенной кислоты образуется кислота предельного ряда:



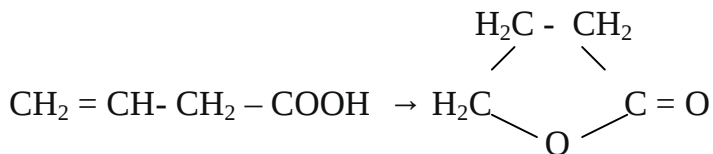
При энергичном окислении углеродная цепь непредельной кислоты разрывается по месту двойной связи, и получаются обычно две кислоты – одноосновная и двухосновная:



Присоединение галогеноводородов (свойства, типичные для алкенов):



При нагревании α,β -непредельных кислотам с разбавленными минеральными кислотами образуются так называемые лактоны – внутренние циклические эфиры оксикислот. Например, из винилуксусной кислоты в этих условиях образуется γ -бутиролактон:



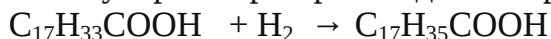
Отдельные представители.

Акриловая кислота – бесцветная жидкость с острым запахом, тяжелее воды; температура плавления 13°C , температура кипения 141°C , хорошо растворима в воде. Акриловая кислота легко полимеризуется, на чём основано её использование в промышленности полимерных материалов. Наиболее важными являются производные акриловой кислоты – сложные эфиры, амид, нитрил.

Метакриловая кислота (α -метилакриловая кислота) – бесцветная жидкость с температурой кипения $160,5^\circ\text{C}$. Метакриловая кислота легко полимеризуется. Большое значение имеет её метиловый эфир (метилметакрилат) – для изготовления органического стекла

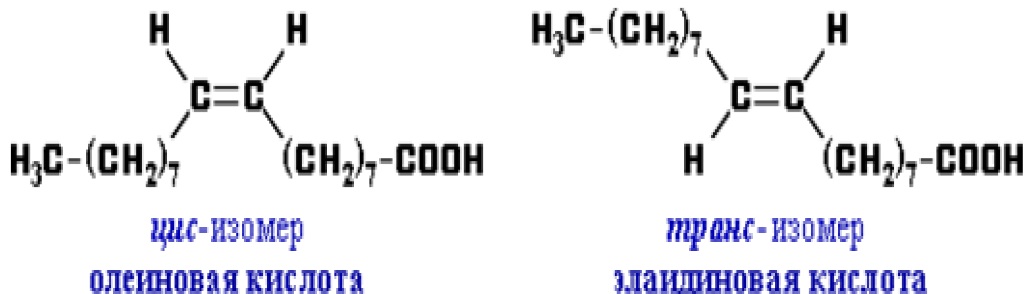
Олеиновая кислота – представляет собой маслянистую бесцветную жидкость (плотность $0,9 \text{ г/см}^3$), без запаха, температура плавления 16°C , температура кипения 225°C . Распространена в природе, в виде сложных эфиров глицерина входит в состав растительных масел. Олеиновая кислота в особенно больших количествах входит в состав оливкового, миндального и подсолнечного масел.

При восстановлении водородом в присутствии катализаторов превращается в кислоту предельного ряда – стеариновую. Этот процесс играет важную роль при производстве маргарина.



олеиновая кислота стеариновая кислота

При действии небольших количеств азотистой кислоты олеиновая кислота превращается в твёрдый изомер – элаидиновую кислоту.



флотореагент и собиратель при обогащении руд цветных металлов.

Линолевая кислота – бесцветная маслянистая жидкость, температура плавления (-5°C), температура кипения 230°C . В виде сложных эфиров глицерина входит в состав соевого и конопляного масел.

Линоленовая кислота – вместе с линолевой кислотой являются незаменимыми жирными кислотами. Сложные эфиры этих кислот используют в производстве лаков, красок, эмалей (высыхающие масла).

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

- Какова общая формула одноосновных карбоновых кислот?
- По каким признакам классифицируются карбоновые кислоты?
- Каковы тривиальные названия первых семи гомологов предельных одноосновных карбоновых кислот?
- Какие виды изомерии характерны для предельных одноосновных карбоновых кислот?
- Каковы особые свойства муравьиной кислоты?
- Напишите уравнение этерификации уксусной кислоты с изоамиловым спиртом
- Применение высших карбоновых кислот
- Напишите структурные формулы изомеров гексановой кислоты и назовите по систематической и рациональной номенклатуре
- Приведите примеры двухосновных карбоновых кислот. В какие химические свойства вступают двухосновные карбоновые кислоты?
- Сколько миллилитров уксусной кислоты (пл. 1,064) с массовой долей 60% надо взять для приготовления 0,02М раствора объёмом 5 л?
- Выведите формулу карбоновой кислоты, имеющей следующий состав: С (62,0%), О (27,6%), Н (10,4%). Плотность вещества по водороду равна 58. Напишите структурные формулы изомеров этой предельной одноосновной кислоты и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.
- Напишите структурные формулы следующих карбоновых кислот:
 - 2-метилбутановая кислота
 - 2,2,-диметилпропановая кислота
 - 2,4,4,-триметилгексановая кислота
 - 2,2,4,4-тетраметил-3,5-диэтилгептановая кислотаНазовите их по рациональной номенклатуре
- Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 - а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$
 - б) $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

ТЕСТЫ

1. **Какое соединение вступает в реакцию этерификации с уксусной кислотой?**
А) бутаналь
В) бутанол
С) бутанон
D) ацетон
2. **При восстановлении какого вещества образуется альдегид?**
А) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COH}$
В) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
С) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
D) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{COOH}$
3. **Сколько σ - и π – связей содержится в молекуле уксусной кислоты?**
А) 7 σ В) 6 σ и 1 π С) 1 σ и 6 π D) 7 σ и 1 π
4. **Как называется реакция взаимодействия карбоновой кислоты и спирта в присутствии концентрированной серной кислоты?**
А) реакция замещения
В) реакция этерификации
С) реакция ионного обмена
D) окислительно – восстановительная реакция
5. **Какая кислота является двухосновной?**
А) уксусная кислота
В) янтарная кислота
С) пальмитиновая кислота
D) стеариновая
6. **Какая группа является функциональной для карбоновых кислот?**
А) гидроксильная
В) карбоксильная
С) карбонильная
D) нитрогруппа
7. **Какая из кислот придаёт прогорклый вкус долго хранившему маслу?**
А) бутановая кислота
В) пальмитиновая кислота
С) стеариновая кислота
D) пропановая кислота
8. **С какими из приведённых веществ муравьиная и**

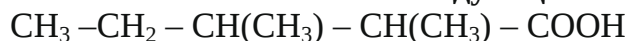
уксусная кислоты по-разному вступают во взаимодействие?

- A) гидроксид калия
- B) карбонат кальция
- C) раствор оксида серебра (I) в аммиаке
- D) магний

9. Укажите название изомера масляной кислоты

- A) валериановая кислота
- B) пентановая кислота
- C) 2-метилпропановая кислота
- D) щавелевая кислота

10. Как называется кислота следующего строения?



- A) 1,2 - диметилбутановая кислота
- B) 2, 3 - диметилпентановая кислота
- C) 3, 4 - диметилгексановая кислота
- D) изовалерьяновая кислота

11. Какие виды изомерии присущи карбоновым кислотам?

- A) изомерия кратных связей
- B) изомерия углеродного скелета
- C) изомерия положения функциональной группы
- D) межклассовая изомерия с альдегидами

12. Какая из перечисленных кислот самая сильная?

- A) муравьиная
- B) уксусная
- C) пропановая
- D) хлоруксусная

13. Какая кислота обладает хорошим консервирующим действием и используется для получения красителей?

- A) валериановая
- B) кротоновая
- C) бензойная
- D) масляная

14. Реакция этерификации – это взаимодействие карбоновых кислот:

- A) со щелочами
- B) со спиртами
- C) с галогенами
- D) с солями

15. Какое соединение получится при восстановлении водородом олеиновой кислоты?
А) масляная кислота
В) адипиновая кислота
С) янтарная кислота
D) стеариновая кислота
16. Определите одноосновную карбоновую кислоту, содержащую 54,55% углерода
А) муравьиная
В) уксусная
С) масляная
D) валерьяновая
17. Укажите многоосновные карбоновые кислоты
1) уксусная 2) бензойная 3) щавелевая
4) стеариновая 5) адипиновая 6) олеиновая
7) янтарная 8) акриловая
А) 1,2,4
В) 2,5,8
С) 3,5,7
D) 2,6,7
18. Укажите степень окисления и тип гибридизации атома углерода в муравьиной кислоте
А) 0; sp^2
В) +2; sp^2
С) +1; sp
D) +1; sp^3
19. Массовая доля кислорода в уксусной кислоте составляет:
А) 36,4%
В) 49,8%
С) 53,3%
D) 26,6%
20. Какая из кислот является капроновой?
А) CH_3COOH
В) C_3H_7COOH
С) C_4H_9COOH
D) $C_5H_{11}COOH$

Примеры решения задач

Задача 1. *Каким образом можно осуществить реакции: ацетат натрия → уксусная кислота → хлоруксусная кислота? Напишите уравнения реакций.*

Решение. Уксусная кислота — слабая, поэтому сильные кислоты вытесняют её из её солей: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$.

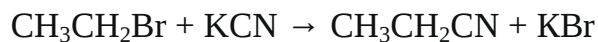
Уксусная кислота на свету реагирует с хлором:



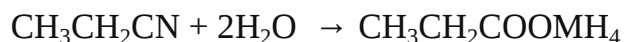
Задача 2. Как можно получить пропионовую кислоту из бромэтана?

Решение. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

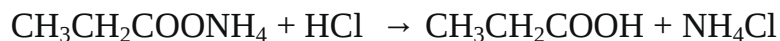
В молекуле пропионовой кислоты содержится три атома углерода, а в молекуле бромэтана — два. Дополнительный атом углерода можно ввести в состав молекулы, используя реакцию замещения с цианидом калия:



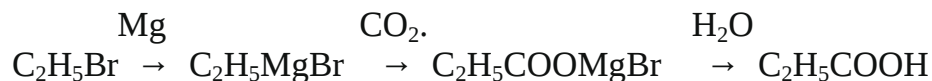
В этой реакции образуется нитрил пропионовой кислоты (этилцианид), который гидролизуется при нагревании с образованием пропионата аммония:



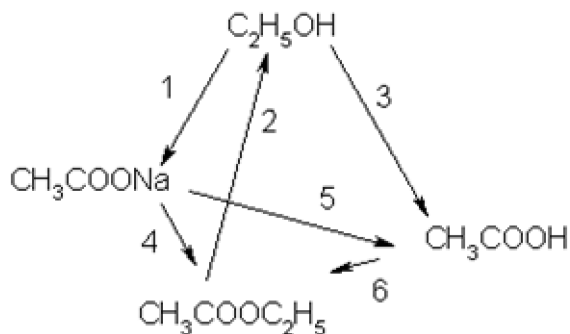
Подкисление раствора пропионата аммония дает пропионовую кислоту:



Другой способ решения этой задачи связан с использованием магнийорганических соединений и может быть проиллюстрирован схемой:

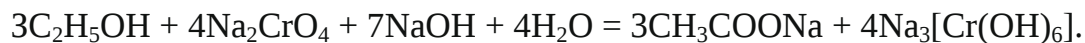


Задача 3. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

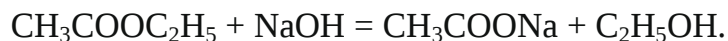


Решение.

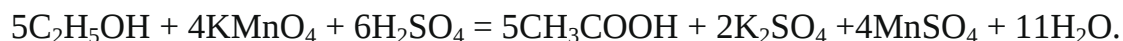
1) Этанол окисляется до ацетата натрия хроматом натрия в щелочном растворе:



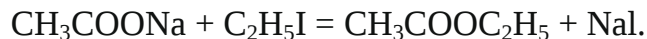
2) Этилацетат гидролизуеться под действием щелочей:



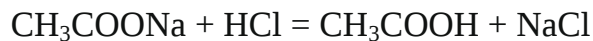
3) Этанол окисляется до уксусной кислоты дихроматом калия в кислом растворе:



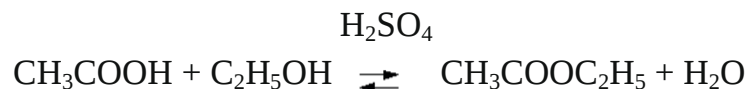
4) Этилацетат можно получить из ацетата натрия действием этилиодида:



5) Уксусная кислота — слабая, поэтому сильные кислоты вытесняют ее из ацетатов:



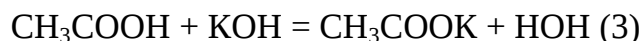
6) Сложный эфир образуется при нагревании уксусной кислоты с этанолом в присутствии серной кислоты:



Задача 4. На нейтрализацию 26,6 г смеси уксусной кислоты, ацетальдегида и этанола израсходовано 44,8 г 25%-го раствора гидроксида калия. При взаимодействии такого же количества смеси с избытком металлического натрия выделилось 3,36 л газа при н.у. Вычислите массовые доли веществ в данной смеси.

Решение.

С металлическим натрием Na будут реагировать уксусная кислота и этанол, а с KOH – только уксусная кислота. Составим уравнения реакций:



Найдем количества веществ исходных реагентов и проведем расчеты по уравнениям реакций:

$$\nu(\text{KOH}) = 44,8 \cdot 0,25 / 56 = 0,2 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,2 \cdot 60 = 12 \text{ г}$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = (12 / 26,6) \cdot 100 = 45,11\%.$$

Количество вещества водорода, выделившегося в двух реакциях:

$$\nu(\text{H}_2) = 3,36 / 22,4 = 0,15 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{H}_2), \text{ выделившегося в реакции (1),} - 0,1 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{H}_2) \text{ в реакции (2):} \quad 0,15 - 0,1 = 0,05 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,1 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,1 \cdot 46 = 4,6 \text{ г}$$

$$\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 17,29\%.$$

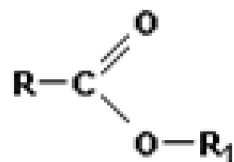
$$\omega(\text{CH}_3\text{CHO}) = 100 - 45,11 - 17,29 = 37,6\%.$$

Глава 10

Сложные эфиры. Жиры и мыла

10.1. Сложные эфиры. Номенклатура и изомерия

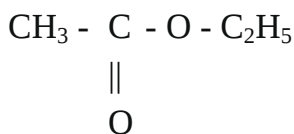
Среди функциональных производных карбоновых кислот особое место занимают **сложные эфиры** — можно рассматривать как производные карбоновых кислот, у которых атом водорода в карбоксильной группе замещён на углеводородный радикал. Общая формула сложных эфиров:



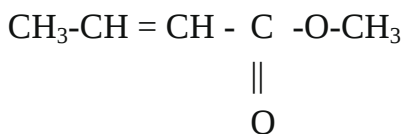
где R - радикал от кислоты, R' – радикал от спирта

В сложных эфирах муравьиной кислоты – формиатах, радикалом R является атом водорода.

Названия сложных эфиров производят от названия, углеводородного радикала и названия кислоты, в котором вместо окончания "-овая кислота" используют суффикс "ат", например:



этилацетат

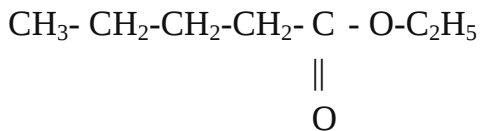


метилбутен-2 -ат

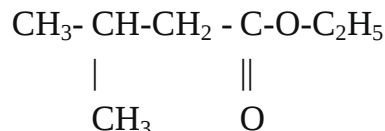
Часто сложные эфиры называют по тем остаткам кислот и спиртов, из которых они состоят. Так, рассмотренные выше сложные эфиры могут быть названы: этановоэтиловый эфир, кротонометилвый эфир.

Для сложных эфиров характерны **три вида изомерии**:

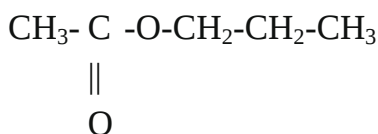
1. Изомерия углеродной цепи, начинается по кислотному остатку с бутановой кислоты, по спиртовому остатку — с пропилового спирта, например:



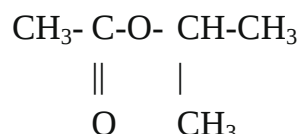
этилбутират



этилизобутират

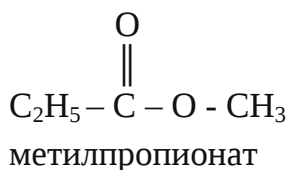
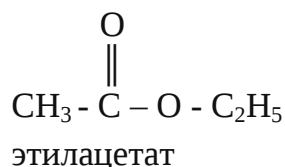


пропилацетат

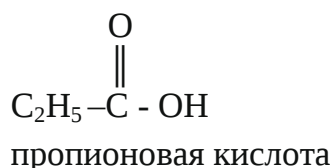
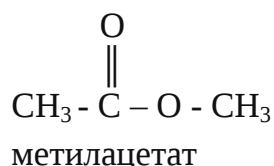


изопропилацетат

2. Изомерия положения сложноэфирной группировки -CO-O-. Этот вид изомерии начинается со сложных эфиров, в молекулах которых содержится не менее 4 атомов углерода, например:



3. Межклассовая изомерия с карбоновыми кислотами, например:



Для сложных эфиров, содержащих непредельную кислоту или непредельный спирт, возможны еще два вида изомерии: изомерия положения кратной связи; цис-транс-изомерия.

10.1.1. Физические свойства

Сложные эфиры низших предельных карбоновых кислот и спиртов представляют собой летучие, малорастворимые или практически нерастворимые в воде жидкости. Многие из них имеют приятный запах. Так, например, бутилбутират имеет запах ананаса, изоамилацетат — груши и т.д. Поэтому многие сложные эфиры применяются для изготовления «фруктовых эссенций».

Сложные эфиры имеют, как правило, более низкую температуру кипения, чем соответствующие им кислоты. Например, стеариновая кислота кипит при 232°C (p=15 мм рт. ст.), а метилстеарат — при 215°C (p =15 мм рт. ст.). Объясняется это тем, что между молекулами сложных эфиров отсутствуют водородные связи. Физические свойства некоторых алкилацетатов показаны в табл. 18.

Таблица 18

Физические свойства некоторых алкилацетатов

Название	Формула	t _{кип} °C	Плотность, г/см ³
Метилацетат	CH ₃ COOCH ₃	57	0,9317
Этилацетат	CH ₃ COOC ₂ H ₅	77	1,3723
Пропилацетат	CH ₃ COOC ₃ H ₇	102	1,3843
Изопропилацетат	CH ₃ COOCH ₃ (CH ₃) ₂	89	1,3775
Бутилацетат	CH ₃ COOC ₄ H ₉	126	1,3948
Изоамилацетат	CH ₃ COOCH ₃ (CH) ₂ (CH ₃) ₂	142	1,4008

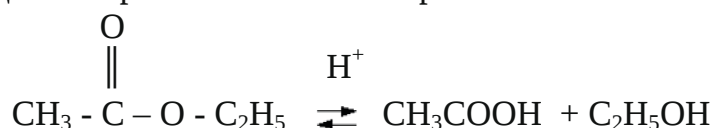
Сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов — воскообразные вещества, не имеют запаха, в воде не растворимы, хорошо растворимы в органических растворителях (спирте и диэтиловом эфире)

Пчелиный воск представляет собой в основном мирицилпальмитат ($C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$).

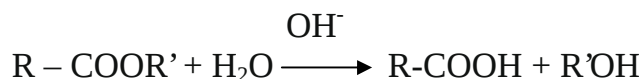
10.1.2. Химические свойства

1. Гидролиз (омыление)

Как уже было сказано выше, реакция этерификации является обратимой, поэтому в присутствии кислот будет протекать обратная реакция, называемая гидролизом, в результате которой образуются исходные жирные кислоты и спирт:



Реакция гидролиза катализируется и щелочами; в этом случае гидролиз необратим:



так как получающаяся карбоновая кислота со щелочью образует соль:

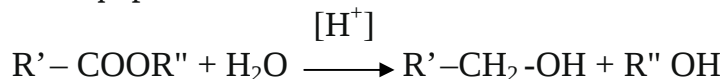


2. Присоединение.

Сложные эфиры, имеющие в своем составе непредельную кислоту или спирт, способны к реакциям присоединения. Например, при каталитическом гидрировании они присоединяют водород.

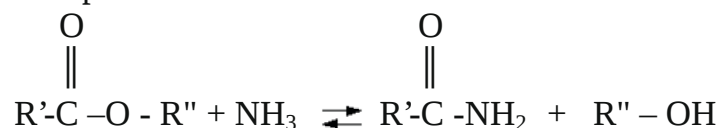
3. Восстановление.

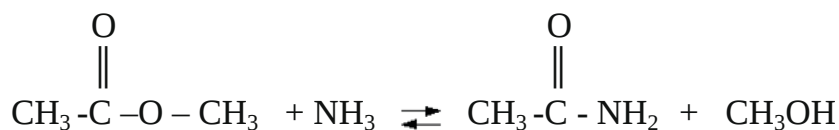
Восстановление сложных эфиров водородом приводит к образованию двух спиртов: один из них по числу углеродных атомов соответствует исходной кислоте, а другой — спирту, входящему в состав сложного эфира:



4. Образование амидов кислот

Под действием аммиака сложные эфиры превращаются в амиды кислот и спирты:





10.1.3. Важнейшие представители.

Этилацетат - бесцветная жидкость с приятным запахом, температура кипения 77⁰С, умеренно растворимом в воде. Применяют в качестве растворителя для растворения нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы и других полимерных материалов. Используют также и в пищевой промышленности, и в парфюмерии.

Амилацетаты также хорошие растворители для нитроцеллюлозы. Изоамилацетат – используется в пищевой промышленности (грушевая эссенция)

Акрилаты и полиакрилаты. *Метилакрилат* CH₂=CHCOOCH₃ представляет собой бесцветную жидкость с острым запахом. Температура кипения 80⁰С. Получают из ацетилена, СО и метанола в присутствии Ni(CO)₄. Легко полимеризуется в присутствии инициаторов свободных радикалов и образует бесцветную эластичную массу – полиметилакритат, используют для производства плёнок, листов органического стекла и клеев.

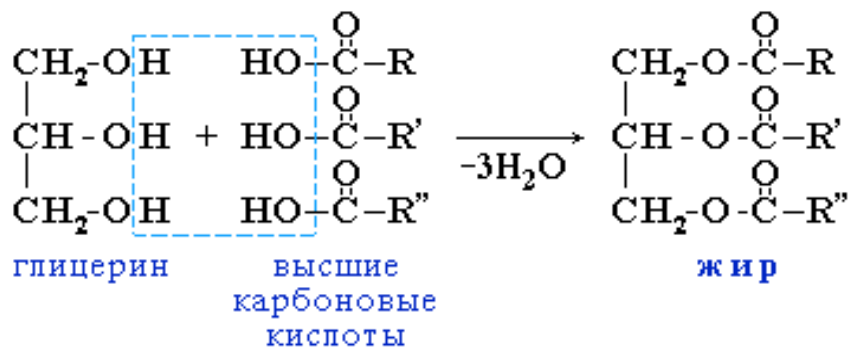
Метиметалакрилат CH₂=C(CH₃)COOCH₃ – для изготовления органического стекла.

Полиэфиры – полимеры, которые получают из дикарбоновых кислот или их ангидридов и многоатомных спиртов (гликолей и глицерина). Из диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля получают полиэфир полиэтилентерефталата. Применяют этот полимер для изготовления синтетического волокна – *лавсана*, которое широко применяется в текстильной промышленности.

10.2. Жиры

Жиры широко распространены в природе. Наряду с углеводами и белками они входят в состав всех животных и растительных организмов и составляют одну из основных частей нашей пищи.

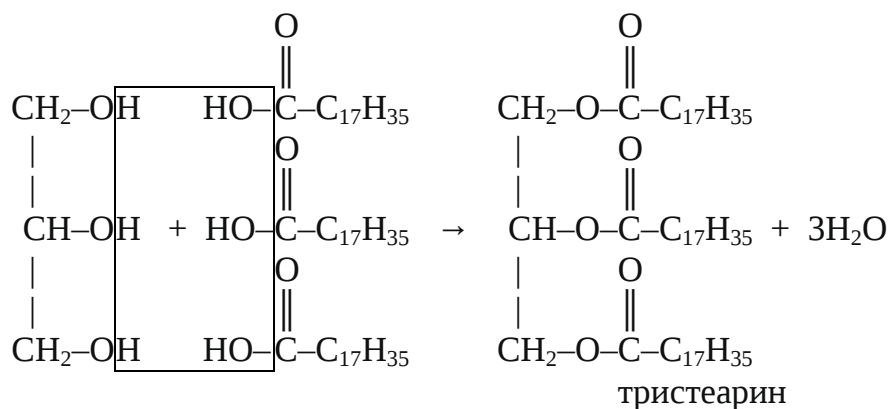
Жиры – представляют собой смеси сложных эфиров, образованных трёхатомным спиртом глицерином и высшими жирными карбоновыми кислотами.



R_1, R_2, R_3 – углеводородные радикалы высших жирных кислот, могут быть одинаковыми или разными.

Общее название таких соединений - **триглицериды** или триацилглицерины, где ацил - остаток карбоновой кислоты $-C(O)R$. В состав природных триглицеридов входят остатки насыщенных кислот (пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$) и ненасыщенных (олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$, линолевой $C_{17}H_{29}COOH$, линоленовой $C_{17}H_{25}COOH$).

При нагревании жиров с водой (в щелочной среде) французский учёный Шеврель Мишель Эжен установил, что жиры расщепляются и образуют глицерин и различные карбоновые кислоты. Французский химик М.Бертло в 1854 г. осуществил обратный процесс – он синтезировал жир, нагревая глицерин со стеариновой кислотой в запаянных трубках:



По происхождению **жиры** подразделяют на **животные** и **растительные**. К животным жирам относят свиной и говяжий жиры, барсучье сало, жиры млекопитающих, рыбий жир.

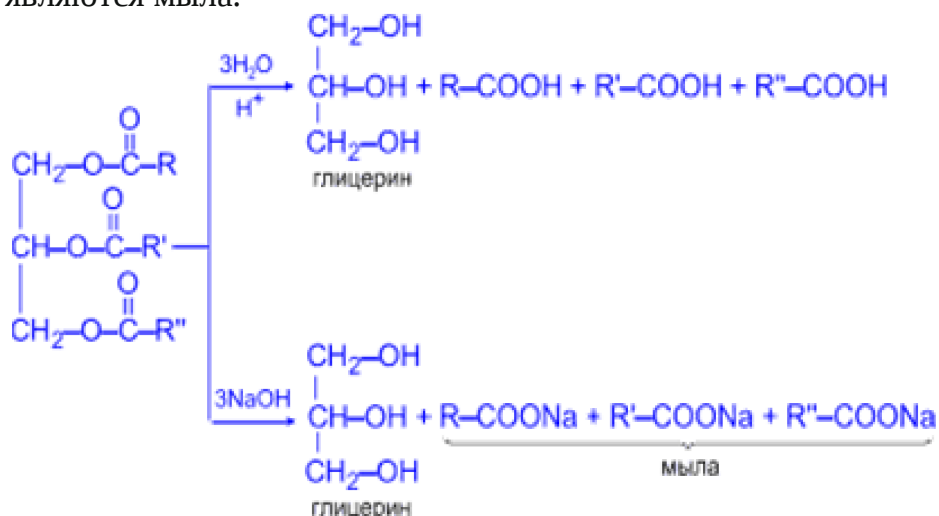
Жиры животного происхождения обычно твердые и содержат преимущественно насыщенные (предельные) жирные кислоты ($C_{15}H_{31}COOH$ пальмитиновая, $C_{17}H_{35}COOH$ – стеариновая). Исключение жидкий рыбий жир. Растительные жиры (масла) обычно содержат ненасыщенные жирные кислоты в цис-форме относительно двойной связи. Двойных связей может быть одна в олеиновой кислоте $C_{17}H_{33}COOH$ (кукурузное масло), две в линолевой кислоте $C_{17}H_{31}COOH$ (хлопковое масло), три в линоленовой кислоте $C_{17}H_{29}COOH$ (льняное масло) (исключением составляет пальмовое масло).

10.2.1. Физические свойства

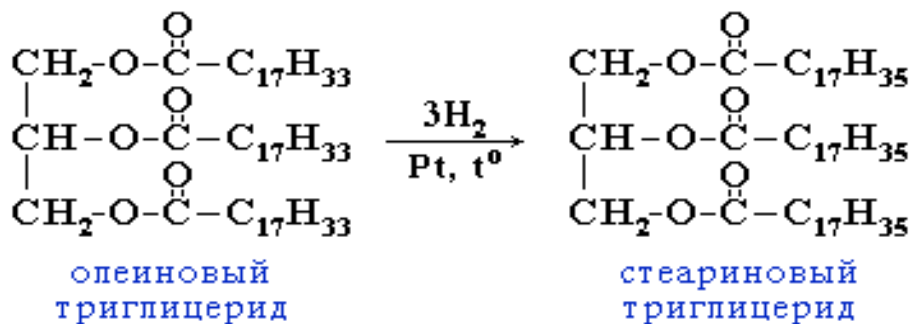
Жиры, добываемые из семян и плодов растений, часто называют растительными маслами. Жиры, образованные предельными кислотами – твёрдые вещества, а непредельными – жидкие. Все жиры легче воды и в ней нерастворимы. Они хорошо растворяются в бензине, эфире, тетрахлориде углерода, сероуглероде, дихлорэтано и других растворителях. Хорошо впитываются бумагой и кожей. Жиры содержатся во всех растениях и животных. Жидкие жиры обычно называются маслами. Твёрдые жиры (говяжий, бараний и др.) состоят главным образом из триглицеридов предельных (твёрдых) кислот, жидкие (подсолнечное масло и др.) – из триглицеридов непредельных (жидких) кислот.

10.2.2. Химические свойства

1. Жиром как сложным эфиром свойственна обратимая реакция гидролиза, катализируемая минеральными кислотами. При участии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо. Продуктами в этом случае являются мыла.



2. Гидрогенизация (гидрирование) – процесс присоединения водорода к остаткам непредельных кислот, входящих в состав жира. При этом остатки непредельных кислот переходят в остатки предельных, и жидкие растительные жиры превращаются в твёрдые.



Этот продукт - искусственное сало, *саломас*. Он идёт на изготовление маргарина и других продуктов питания.

Маргарин – пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и вкусовых добавок (соли, сахара, витаминов и др.).

3. Количественной характеристикой степени ненасыщенности жиров служит йодное число, которое показывает, сколько граммов йода может присоединиться по двойным связям к 100 г жира. При контакте с воздухом происходит прогоркание жиров, в основе которого лежит окисление по двойным связям (образуются альдегиды и кислоты с короткой цепью) и гидролиз под действием микроорганизмов.

Говяжий, бараний, свиной жир – твёрдые жиры, растительные масла – подсолнечное, оливковое, льняное – жидкие жиры. Гусиный жир легко плавится, он относится к жирам промежуточного состояния.

10.2.3. Применение

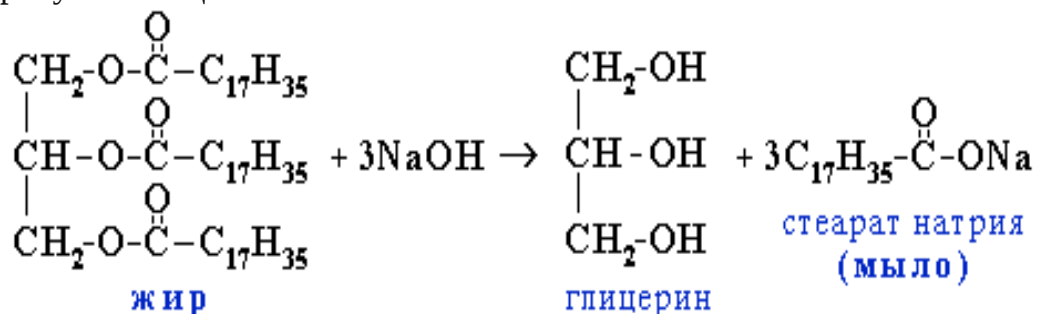
Жиры широко используются в промышленности (получение глицерина, жирных кислот, мыла). Жиры применяются для получения глицерина, стеарина и мыла. Льняное масло, сваренное с PbO, называется **олифой**, которая применяется для приготовления масляных красок.

Жиры выполняют различные функции: строительную, энергетическую (с жирами организм получает большое количество энергии, при усвоении 1г жира выделяется 9,3 ккал), защитную, запасающую. После приёма в пищу жиров долго сохраняется ощущение сытости.

Жиры обеспечивают 50% энергии, требуемой человеку, поэтому человеку необходимо потреблять 70÷80 г жиров в день. В кишечнике под влиянием ферментов жиры подвергаются гидролизу на глицерин и органические кислоты. Многие животные и человек используют жир в качестве теплоизолирующей оболочки, например, у некоторых морских животных толщина жирового слоя достигает метра.

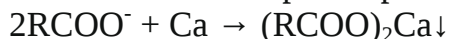
10.3. Мыла и моющие средства

Мыла - это соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов. Обычные мыла состоят главным образом из смеси пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот. Мыла получаются при гидролизе жиров в присутствии щелочей:



Отсюда *реакция, обратная этерификации* получила названия **реакции омыления**. Натриевые соли – твердые мыла, калиевые – жидкие. Реакция щелочного гидролиза жиров, и вообще всех сложных эфиров, называется также *омылением*.

Обычное мыло плохо стирает в жёсткой воде и совсем не стирает в морской воде, так как содержащиеся в ней ионы кальция и магния дают с высшими кислотами нерастворимые в воде соли:

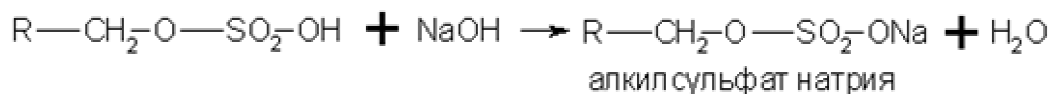
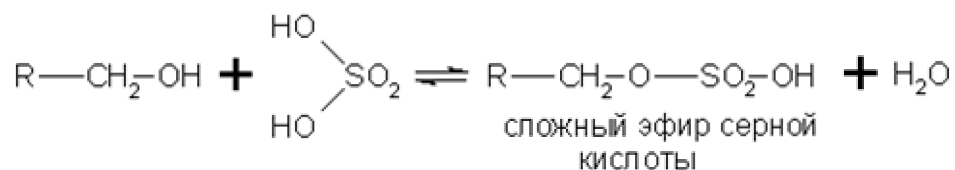


Омыление жиров может протекать и в присутствии серной кислоты (кислотное омыление). При этом получают глицерин и высшие карбоновые кислоты. Последние действием щелочи или соды переводят в мыла.

Исходным сырьем для получения мыла служат растительные масла (подсолнечное, хлопковое и др.), животные жиры, а также гидроксид натрия или кальцинированная сода. Растительные масла предварительно подвергаются гидрогенизации, т. е. их превращают в твердые жиры. Применяются также заменители жиров - синтетические карбоновые жирные кислоты с большой молекулярной массой.

Производство мыла требует больших количеств сырья, поэтому поставлена задача получения мыла из непищевых продуктов. Необходимые для производства мыла карбоновые кислоты получают окислением парафина. Нейтрализацией кислот, содержащих от 10 до 16 углеродных атомов в молекуле, получают туалетное мыло, а из кислот, содержащих от 17 до 21 атома углерода, - хозяйственное мыло и мыло для технических целей. Как синтетическое мыло, так и мыло, получаемое из жиров, плохо моет в жесткой воде. Поэтому наряду с мылом из синтетических кислот производят моющие средства из других видов сырья, например из алкилсульфатов - солей сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты.

В общем виде образование таких солей можно изобразить уравнениями



Эти соли содержат в молекуле от 12 до 14 углеродных атомов и обладают очень хорошими моющими свойствами. Кальциевые и магниевые соли растворимы в воде, а потому такие мыла моют и в

жесткой воде. Алкилсульфаты содержатся во многих стиральных порошках.

Синтетические моющие средства высвобождают сотни тысяч тонн пищевого сырья - растительных масел и жиров.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

- Укажите физические свойства, химические свойства и биологическое значение жиров
- Составьте уравнение гидролиза сложного эфира, образованного глицерином и масляной кислотой
- Напишите формулу жидкого мыла
- Напишите реакцию получения мыла в лабораторных условиях
- Напишите структурную формулу сложного эфира, образованного глицерином с пальмитиновой, стеариновой кислотами
- Сколько граммов кислоты и спирта получится в результате гидролиза метилпропионата массой 80 г?
- Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 - а) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$
 - б) $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3$
- Напишите структурные формулы ряда эссенций, образующихся в реакциях этерификации между:
 - а) масляной кислотой и этиловым спиртом (ананасовая эссенция),
 - б) изовалериановой кислотой и амиловым спиртом (апельсиновая эссенция),
 - в) изовалериановой кислотой и изоамиловым спиртом (яблочная эссенция).
- Напишите развёрнутую структурную формулу сложного эфира: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$.
Назовите по рациональной и систематической номенклатуре

ТЕСТЫ

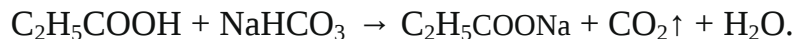
1. **К какому классу органических соединений относятся жиры?**
А) углеводы
В) сложные эфиры
С) простые эфиры
D) многоатомные спирты
2. **Какова функция липидов в клетке?**
А) каталитическая
В) транспортная
С) информационная
D) энергетическая
3. **В состав жидких жиров входит остаток:**
А) стеариновой кислоты
В) пальмитиновой кислоты
С) олеиновой кислоты
D) капроновой кислоты
4. **В процессе обмена веществ, при гидролизе жира образуются:**
А) глицерин и жирные кислоты
В) глюкоза
С) крахмал
D) фруктоза
5. **Какой постоянный продукт входит в состав различных жиров и выделяется при их гидролизе?**
А) карбоновые кислоты
В) глицерин
С) стеариновая кислота
D) линолевая кислота
6. **Из каких веществ образованы твёрдые жиры?**
1 - стеариновая кислота, 2- уксусная кислота
3 - пальмитиновая кислота 4 – линолевая кислота
5 – масляная кислота 6 – олеиновая кислота
7 – глицерин 8 - гликоль
А) 2,5,8 В) 1,3,7 С) 2,3,4 D) 1,6,7
7. **Какие из следующих веществ могут образовываться при гидролизе масел?**
1 – бутановая кислота, 2 - глицерин
3 - стеариновая кислота 4 – пальмитиновая кислота
5 – олеиновая кислота 6 – линолевая кислота
7 – линоленовая 8 - этиленгликоль
А) 1,2,3,4 В) 1,3,5,7
С) 2,4,6,7 D) 2,5,6,7

8. Сколько граммов стеариновой кислоты образуется при гидролизе 296,7 г тристеарата?
(Относительная молекулярная масса тристеарата равна 890, стеариновой кислоты - 284)
A) 250
B) 266
C) 278
D) 284
9. При расщеплении из 1 г жира выделяется количество энергии (кДж):
A) 9,2
B) 17,6
C) 9,3
D) 8,1
10. Мыло образуется при взаимодействии жира:
A) со щелочью
B) со спиртом
C) с серной кислотой
D) с поваренной солью
11. Жиры растворяются в:
A) воде
B) кислоте
C) ацетоне
D) водном растворе соды
12. Взрослому человеку в сутки необходимо жира (г):
A) 50
B) 100
C) 20
D) 10
13. Первые исследования по выявлению химического строения жиров провели:
A) К.В.Шееле и М.Э.Шеврель
B) М.Бертло
C) А.Вюрц
D) А.Л.Лавуазье
14. Какой многоатомный спирт получается при гидролизе жиров?
A) этиленгликоль
B) этанол
C) пропиленгликоль
D) глицерин

Примеры решения задач

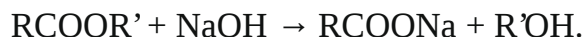
Задача 1. *Имеется 148 г смеси двух органических соединений одинакового состава $C_3H_6O_2$. Определите строение этих соединений и их массовые доли в смеси, если известно, что одно из них при взаимодействии с избытком гидрокарбоната натрия выделяет 22,4 л (н.у.) оксида углерода (IV), а другое не реагирует с карбонатом натрия и аммиачным раствором оксида серебра, но при нагревании с водным раствором гидроксида натрия образует спирт и соль кислоты.*

Решение. Известно, что оксид углерода (IV) выделяется при взаимодействии карбоната натрия с кислотой. Кислота состава $C_3H_6O_2$ может быть только одна - пропионовая, CH_3CH_2COOH .



По условию, выделилось 22,4 л CO_2 , что составляет 1 моль, значит кислоты в смеси также было 1 моль. Молярная масса исходных органических соединений равна: $M(C_3H_6O_2) = 74$ г/моль, следовательно 148 г составляют 2 моль.

Второе соединение при гидролизе образует спирт и соль кислоты, значит это - сложный эфир:



Составу $C_3H_6O_2$ отвечают два сложных эфира: этилформиат $HCOOC_2H_5$ и метилацетат CH_3COOCH_3 . Эфиры муравьиной кислоты реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому первый эфир не удовлетворяет условию задачи. Следовательно, второе вещество в смеси — метилацетат.

Поскольку в смеси было по одному молю соединений с одинаковой молярной массой, то их массовые доли равны и составляют 50%.

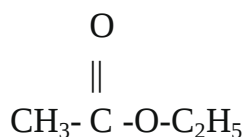
Ответ: 50% CH_3CH_2COOH , 50% CH_3COOCH_3 .

Задача 2. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. При гидролизе этого эфира образуются два соединения, при сгорании равных количеств которых образуются одинаковые объемы углекислого газа (при одинаковых условиях). Приведите структурную формулу этого эфира.

Решение. Общая формула сложных эфиров, образованных предельными спиртами и кислотами, - $C_nH_{2n}O_2$. Значение n можно определить из плотности по водороду:

$$M(C_nH_{2n}O_2) = 14n + 32 = 44 \cdot 2 = 88 \text{ г/моль},$$

откуда $n = 4$, то есть эфир содержит 4 атома углерода. Поскольку при сгорании спирта и кислоты, образующихся при гидролизе эфира, выделяются равные объемы углекислого газа, то кислота и спирт содержат одинаковое число атомов углерода, по два. Таким образом, искомый эфир образован уксусной кислотой и этанолом и называется этилацетат:



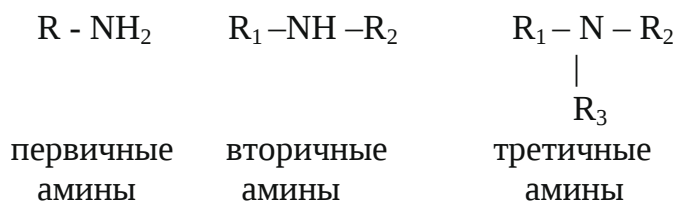
Ответ: Этилацетат, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Глава 11

Азотсодержащие органические соединения

11.1. Аминосоединения, классификация, изомерия и номенклатура.

Аминами - называются производные аммиака (NH_3), в молекулах которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами:



Группа NH_2 называется аминогруппой.

Амины классифицируют по двум структурным признакам:

1. По количеству радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные амины.
2. По характеру углеводородного радикала амины подразделяются на алифатические (жирные), ароматические и смешанные (или жирноароматические).

Амины	Первичные	Вторичные	Третичные
Алифатические (жирные)	CH_3NH_2 метиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ диметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ триметиламин
Ароматические	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ фениламин (анилин)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ трифениламин
Смешанные	-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$ метилфениламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3)_2$ диметилфениламин

Кроме того, к аминам относятся **азотсодержащие циклы**, в которых атом азота связан с углеродными атомами. Например, уротропин может рассматриваться как **третичный амин**.

11.1.1. Предельные алифатические амины. Способы получения. Номенклатура и изомерия

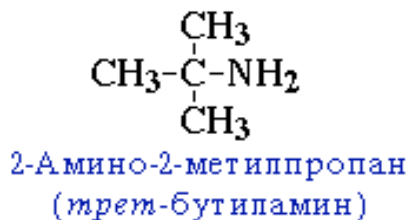
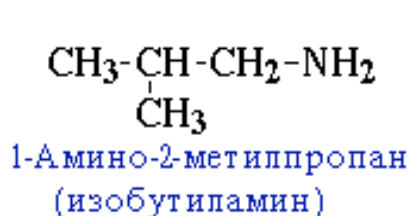
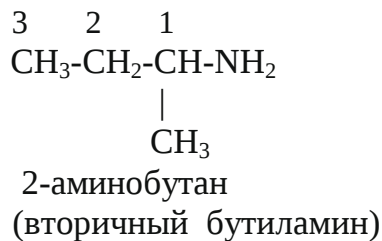
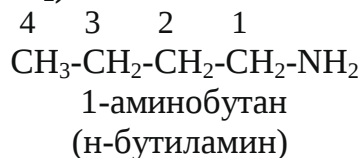
Общая формула предельных алифатических аминов $C_nH_{2n+3}N$

По рациональной номенклатуре амины называют как алкилзамещённые аммиака (в порядке увеличения) и слова **-амин**

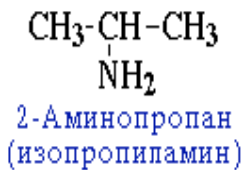
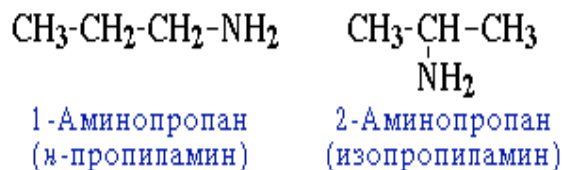
По систематической номенклатуре – перед названием углеводородов ставится приставка **амино** с цифрой, указывающей положение аминогруппы.

Структурная изомерия

1 Изомерия углеродного скелета, начиная с бутиламина ($C_4H_9NH_2$):



2.Изомерия положения аминогруппы (начиная с пропиламина $C_3H_7NH_2$):



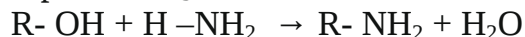
Пространственная изомерия

Возможна оптическая изомерия, начиная с $C_4H_{11}N$.

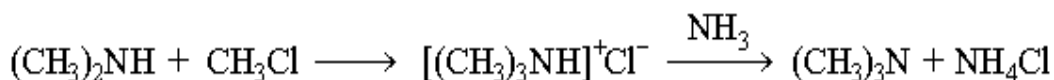
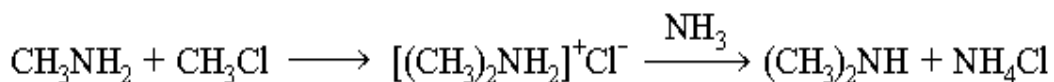
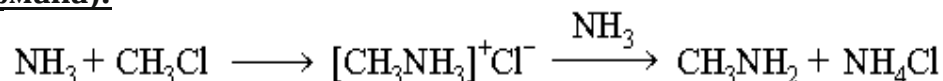
Т.о. у амина состава $C_4H_{11}N$ - четыре первичных, три вторичных и один третичный амин.

11.1.2. Способы получения

1. Пропусканием паров спиртов и аммиака при 300⁰С над катализатором Al₂O₃

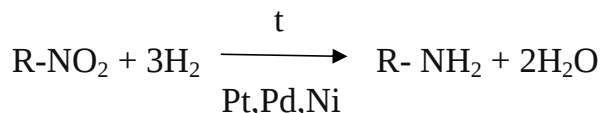


2. Нагревание алкилгалогенидов с аммиаком приводит к образованию смеси первичных, вторичных и третичных аминов, которые дегидрогалогенируются при действии оснований (**реакция А.В. Гофмана**):



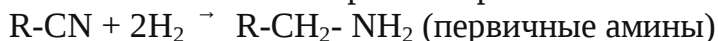
В основе этих превращений лежит реакция нуклеофильного замещения галогена в галогеналканах. Роль нуклеофила играют молекулы аммиака и аминов, имеющие неподелённую пару электронов на атоме азота.

3. Восстановление нитросоединений – получают первичные амины.

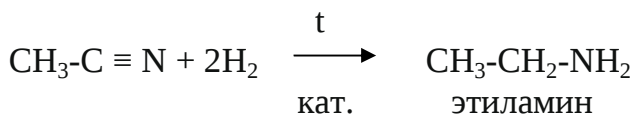
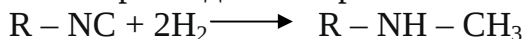


Для восстановления можно использовать цинк в кислой среде или алюминий в щелочной среде.

4. Восстановление нитрилов карбоновых кислот



Изонитрилы дают вторичные амины:



нитрил уксусной кислоты

11.1.3. Физические свойства

При обычной температуре только низшие жирные амины – метиламин, диметиламин, триметиламин – газы (с запахом аммиака). Средние члены алифатического ряда – жидкости; с резким запахом гниющей рыбы, высшие – твёрдые вещества без запаха. Низшие амины хорошо растворимы в воде и имеют резкий запах. С увеличением числа и

размеров углеводородных радикалов увеличиваются $t^{\circ}_{\text{кип.}}$ и $t^{\circ}_{\text{пл.}}$, растворимость в воде уменьшается. Физические свойства некоторых алкиламинов представлены в табл. 19.

Таблица 19

Физические свойства некоторых алкиламинов

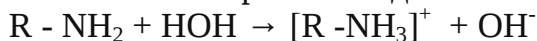
Название амина	Формула	$t^{\circ}_{\text{пл.}}$, °C	$t^{\circ}_{\text{кип.}}$, °C	Плотность, г/см ³
Аммиак	NH ₃	-77,7	-33,0	
Метиламин	CH ₃ -NH ₂	-93,5	- 6,3	0,769
Этиламин	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	-81,0	16,5	0,706
Диметиламин	CH ₃ -NH-CH ₃	-96,0	7,4	0,680
Триметиламин	(CH ₃) ₃ -N	-124,0	3,5	0,662
Пропиламин	C ₃ H ₇ NH ₂	-83,0	47,8	0,7173
Дипропиламин	(C ₃ H ₇) ₂ NH	-39,6	110,7	0,738
Трипропилметан	(C ₃ H ₇) ₃ N	-93,5	156,0	0,757
Диэтиламин	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	-50,0	55,5	0,706
Триэтиламин	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	-114,8	89,5	0,723

Связь N-H является полярной, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи (несколько более слабые, чем H-связи с участием группы O-H). Это объясняет относительно высокую температуру кипения аминов по сравнению с неполярными соединениями со сходной молекулярной массой.

11.1.4. Химические свойства

Амины, являясь производными аммиака, имеют сходное с ним строение и проявляют подобные ему свойства. Как в аммиаке, так и в аминах атом азота имеет неподелённую пару электронов, поэтому алифатические амины подобно аммиаку проявляют **основные свойства**, причем они являются более сильными основаниями, чем аммиак. Это объясняется тем, что радикалы CH₃-, C₂H₅- увеличивают электронную плотность на атоме азота, а фенильный радикал C₆H₅- уменьшает её.

1. Щелочная реакция растворов аминов объясняется образованием гидроксильных ионов при взаимодействии аминов с водой:

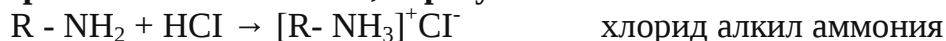


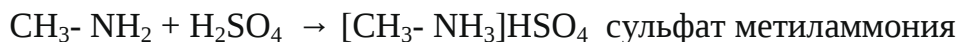
гидроксид алкиламмония

аналогично взаимодействию аммиака с водой

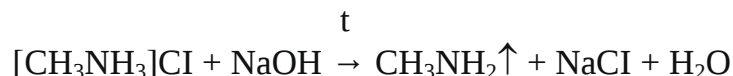


2. Амины в чистом виде или в растворах **взаимодействуют с минеральными кислотами, образуя соли**:

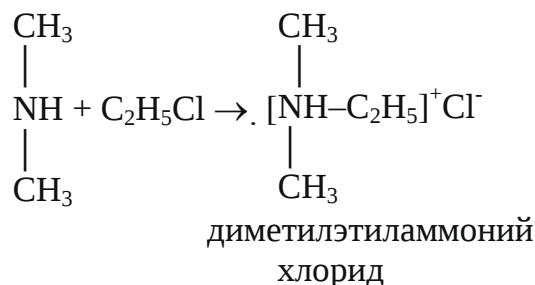
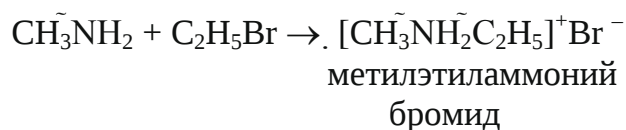




Соли аминов - твёрдые вещества, хорошо растворимые в воде. При действии на соли аминов щелочей при нагревании выделяются свободные амины:

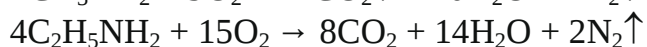


3. Алкилирование аминов галогеналканами приводит к солям аммония.



4. Горение аминов.

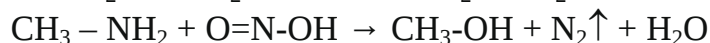
Амины, особенно ароматические, легко окисляются на воздухе. В отличие от аммиака, они способны воспламеняться от открытого пламени, образуя азот, углекислый газ и воду:



5. Взаимодействие с азотистой кислотой.

Характерной реакцией, позволяющей различать первичные, вторичные, третичные амины, является действие азотистой кислоты на амины:

- **Первичные** алифатические амины с HNO_2 образуют **спирты, алкены или другие вещества и выделяют азот**:



- **Вторичные амины** (алифатические и ароматические) под действием HNO_2 превращаются в **нитрозосоединения**

- Реакции с **третичными аминами** приводит к образованию неустойчивых солей и не имеет практического значения.

11.1.5. Применение

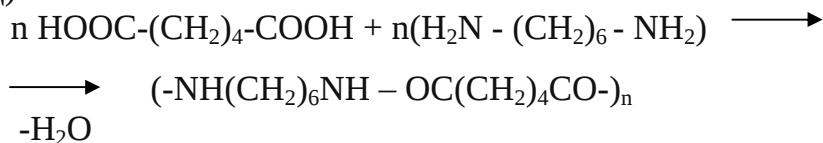
Амины, обладающие запахом рыбы, служат приманкой в борьбе с полевыми грызунами. Некоторые амины применяются как растворители для извлечения урана из сернокислотных растворов.

Метиламин применяется в органическом синтезе для получения лекарственных веществ, красителей и поверхностно-активных веществ.

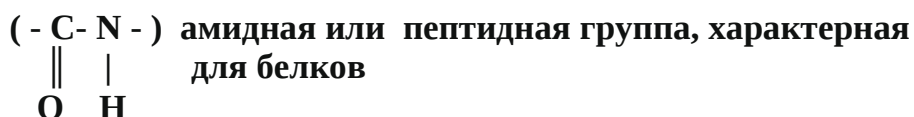
Диметиламин используют в синтезе лекарственных веществ и растворителей (диметилформамид), триэтиламин используют в органическом синтезе в качестве исходного вещества, растворителя и основного катализатора.

Этилендиамин является важным исходным сырьём для синтеза аналитических реагентов. Соли этилендиамина с высшими карбоновыми кислотами применяются в текстильной промышленности в качестве смягчителей.

Поликонденсацией адипиновой кислоты с гексаметилендиамином (твёрдое вещество, температура плавления равна 42⁰С) получают полиамиды с высокой температурой плавления, способные в размягчённом состоянии вытягиваться в прочные нити - синтетическое волокно, близкое к натуральному шёлку по красоте, прочности, теплоизоляции – **наилон** (анид).



продукт поликонденсации



11.2. Ароматические амины

Ароматические амины являются производными аммиака, в которых группа -NH₂ связана непосредственно с углеродом бензольного кольца. В зависимости от числа углеводородных радикалов, связанных с азотом группы NH₂ ароматические амины бывают первичные, вторичные и третичные. Могут существовать и жирно-ароматические амины, т.е. амины, в состав которых входят не только ароматические, но и жирные радикалы.

Ароматические амины с аминогруппой в ядре:

По рациональной номенклатуре - от названия заместителей у атомов азота и названия ароматического радикала. Положение заместителей в бензольном кольце обозначается или цифрами или (если их не более двух) названиями изомеров - орто, мета, пара.

$C_6H_5-NH_2$
аминобензол
(анилин)
фениламин

$C_6H_5 - NH - C_6H_5$
дифениламин, фениламинобензол

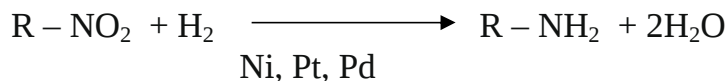
Ароматические амины, производные толуола называются толуидинами, ксилола - ксилидинами

В зависимости от числа углеводородных радикалов, связанных с азотом группы $-NH_2$, ароматические амины бывают первичными, вторичными и третичными. Могут существовать и жирно- ароматические.

11.2.1. Способы получения

Первичные амины - общая формула $Ar-NH_2$:

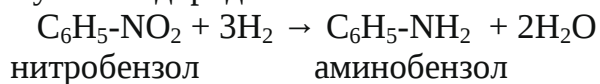
1. Восстановление нитросоединений:



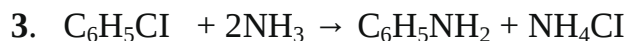
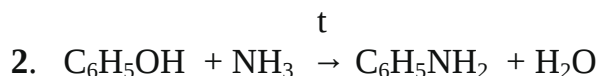
Важнейший ароматический амин – **анилин**. Впервые анилин получен в 1826 г. в результате перегонки индиго с известью. В 1842 г. его получил Н.Н.Зинин – при восстановлении нитробензола сульфидом аммония:



В настоящее время в лаборатории в качестве восстановителя используется водород:



В промышленности идёт аналогичная реакция на платиновом катализаторе.



11.2.3. Физические и химические свойства

Физические свойства

Это жидкости или твёрдые вещества с характерным запахом. Сильно токсичны. В воде малорастворимы, плотность около 1.

Химические свойства

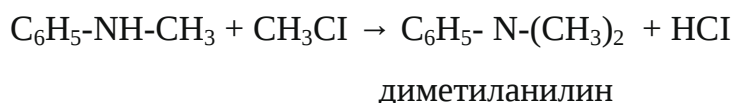
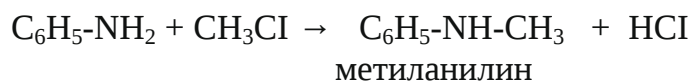
1. Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак и жирные амины, поскольку неподелённая пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его п-

электронами. Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl, H₂SO₄), а его водный раствор не окрашивает лакмус в синий цвет. Таким образом, основные свойства изменяются в ряду:

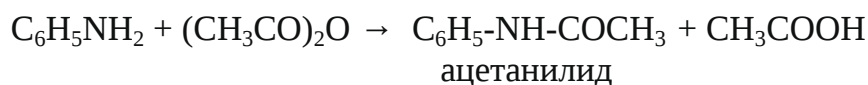


2. Замещение атомов водорода аминогруппы:

а) **алкильными остатками** – реакция получения вторичных и третичных аминов.

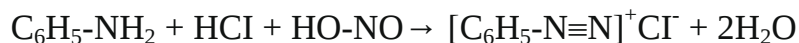


б) **ацильными остатками**



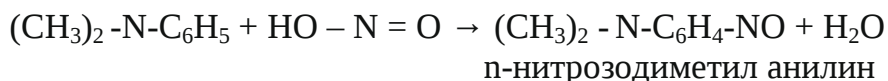
3. Большое значение имеет реакция ароматических аминов с азотистой кислотой.

а) **Первичные** ароматические амины- дают **соли диазония** (диазосоединения) - **реакция диазотирования**.



б) **вторичные** ароматические амины дают **нитрозоамины**.

в) **третичные** амины - дают **п- нитрозосоединения**



4. Замещение атомов водорода в ароматическом кольце:

Аминогруппа оказывает существенное влияние на бензольное кольцо, вызывая увеличение подвижности водородных атомов по сравнению с бензолом, причем, вследствие сопряжения неподеленной электронной пары с π-электронной ароматической системой, увеличивается электронная плотность в орто- и пара- положениях.

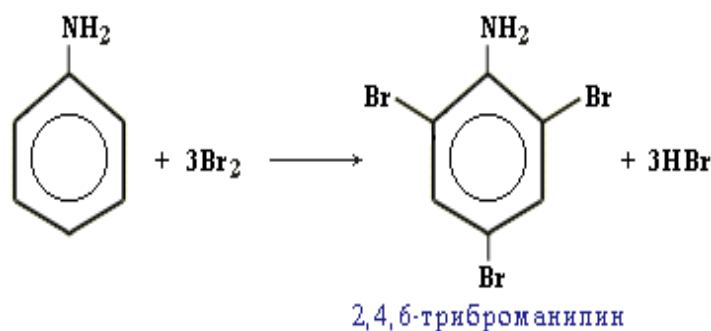
а) **галогидирование**, б) **сульфирование**, в) **нитрование**

5. **Окисление аминов** - легко окисляются, благодаря чему при хранении они обычно приобретают тёмную окраску.

Отдельный представитель – **анилин** - важнейший из ароматических аминов, находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты). Анилин (фениламин, аминобензол) представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом, малорастворимую в воде. Хорошими растворителями для него являются спирт, эфир и бенол. Анилин затвердевает при -6°C и кипит при 174°C . Вследствие окисления на воздухе он быстро темнеет, пары его ядовиты.

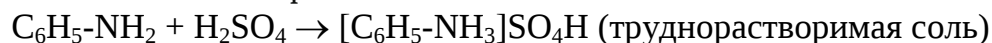
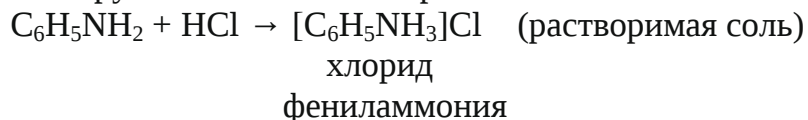
Химические свойства анилина обусловлены наличием в его молекуле аминогруппы и бензольного ядра. Особенности этих реакций обусловлены взаимным влиянием атомов.

1. Энергично участвует в реакциях замещения, например, реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6- триброманилина (белый осадок):

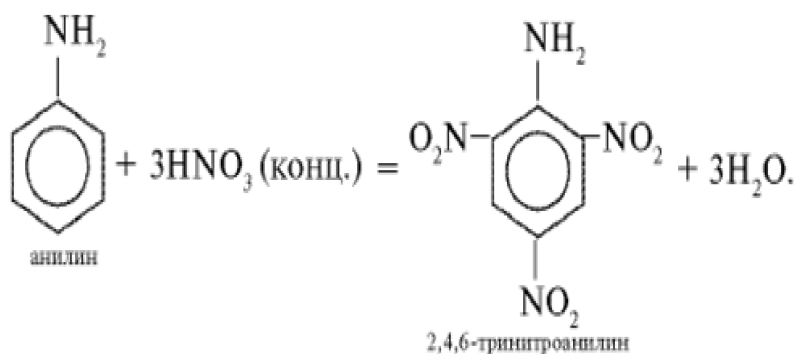


Аминогруппа - заместитель I- рода (активирующий орто-пара-ориентант в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре)

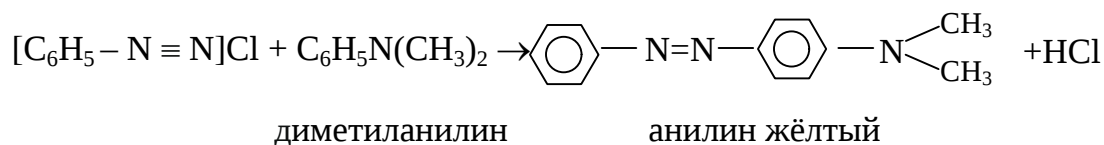
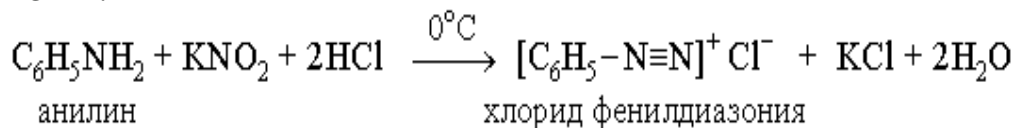
2. Реагирует с кислотами с образованием солей:



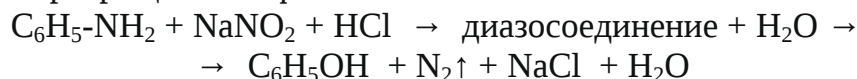
Реакция взаимодействия анилина с концентрированной азотной кислотой:



Практическое значение имеет реакция взаимодействия анилина с азотистой кислотой при пониженной температуре (около 0°C). В результате этой реакции (реакции диазотирования) образуются соли диазония, которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений.



При более высокой температуре реакция идёт с выделением азота и анилин превращается в фенол:



Подобно анилину реагируют с азотистой кислотой и другие первичные ароматические амины. Анилин - гораздо более слабое основание, чем алифатические амины. С хлорной известью CaOCl_2 даёт характерное фиолетовое окрашивание. Это одна из наиболее чувствительных качественных реакций на анилин.

Основная масса анилина используется для производства красителей. Окислением анилина хромовой смесью ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) получают краситель для ткани "Анилиновый черный".

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

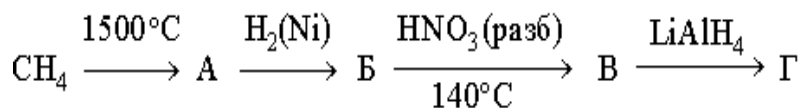
- Какие соединения называются аминами? Какова их классификация?
- Чем объяснить сходство аминов с аммиаком, какими свойствами они обладают?
- Какие продукты образуются при восстановлении нитросоединений?
- К какой группе относится анилин? При восстановлении 250 г нитробензола получили 150 г анилина. Вычислите, сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом.
- Напишите структурные формулы всех аминов состава $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ (без учёта аминов циклического строения). Назовите их. Сколько среди этих изомеров первичных, вторичных, третичных.

ТЕСТЫ

1. **Вещество $\text{CH}_3\text{-NH-CH}(\text{CH}_3)_2$ относится к ряду ...**
 А) фенолов
 В) ароматических аминов
 С) алифатических аминов
 Д) нитросоединений
2. **Вещество, формула которого имеет вид $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, называется ...**
 А) анилин
 В) диметилфениламин
 С) диметилфенол
 Д) диметилнитробензол
3. **Какую реакцию на индикатор показывают амины жирного ряда?**
 А) кислотную
 В) нейтральную
 С) щелочную
 Д) не действуют на индикатор
4. **Характерной химической реакцией аминов, обусловленной наличием в их молекулах аминогруппы, является ...**
 А) радикальное замещение
 В) взаимодействие с кислотами с образованием солей
 С) электрофильное присоединение
 Д) нуклеофильное присоединение
5. **Какие реакции характерны для анилина?**

- 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow$
- 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
- 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
- 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$
- А) 1,2 В) 1,3 С) 2,4 Д) 1,4

6. **В приведенной схеме превращений соединением, относящимся к классу аминов, является ...**



- А) А В) Б С) В Д) Г

7. **С помощью какой реакции, из нитробензола можно получить анилин?**
 А) окисления
 В) нитрования
 С) восстановления
 Д) полимеризации

8. В результате какой реакции образуется анилин?
А) по реакции Зинина
В) по реакции Вюрца
С) по реакции Кучерова
D) по реакции дегидратации
9. Какое соединение проявляет более сильные основные свойства?
А) вода В) метиламин С) анилин D) аммиак
10. Какой из аминов легче взаимодействует с соляной кислотой?
А) этиламин В) метиламин С) анилин D) изопропиламин
11. Из-за прохождения какой реакции анилин при стоянии обретает темный цвет?
А) присоединения
В) окисления
С) замещения
D) восстановления
12. Укажите вторичный амин
А) вторбутиламин
В) третбутиламин
С) триметиламин
D) диизопропиламин
13. Укажите третичное аминосоединение
А) диэтиламин
В) этиламин
С) триэтиламин
D) этилендиамин
14. Восстановлением какого вещества получается анилин?
А) толуола
В) ксилола
С) нитробутана
D) нитробензола
15. Начиная с какого члена гомологического ряда, проявляется явление изомерии?
А) метиламина
В) этиламина
С) пропиламина
D) бутиламина
16. Какую массу нитробензола необходимо взять в реакцию для получения 186 г анилина, если выход продукта восстановления составляет 75% от теоретического?
А) 185 г В) 246 г С) 328 г D) 372 г

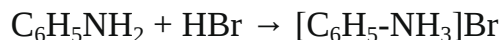
Примеры решения задач

Задача 1. *Каким образом можно осуществить превращения:
нитробензол → анилин → бромид фениламмония?
Приведите уравнения реакций.*

Решение. Нитробензол восстанавливается в анилин под действием различных восстановителей, например сульфида аммония (реакция Зинина):

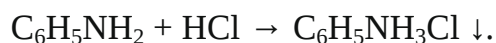


Анилин реагирует с сухим бромоводородом с образованием бромида фениламмония:



Задача 2. *Через 10 г смеси бензола, фенола и анилина пропустили ток сухого хлороводорода, при этом выпало 2,59 г осадка. Его отфильтровали, а фильтрат обработали водным раствором гидроксида натрия. Верхний органический слой отделили, его масса уменьшилась на 4,7 г. Определите массы веществ в исходной смеси.*

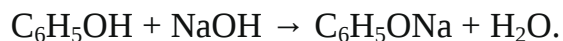
Решение. При пропускании через смесь сухого хлороводорода выпадает осадок хлорида фениламмония, который нерастворим в органических растворителях:



$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}) = 2,59/129,5 = 0,02 \text{ моль, следовательно,}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,02 \text{ моль, } m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,02 \cdot 93 = 1,86 \text{ г.}$$

Уменьшение массы органического слоя на 4,7 г произошло за счет реакции фенола с гидроксидом натрия:



Фенол перешел в водный раствор в виде фенолята натрия.

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 4,7 \text{ г.}$$

$$\text{Масса бензола в смеси составляет } 10 - 4,7 - 1,86 = 3,44 \text{ г.}$$

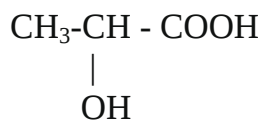
Ответ: 1,86 г анилина, 4,7 г фенола, 3,44 г бензола.

Глава 12

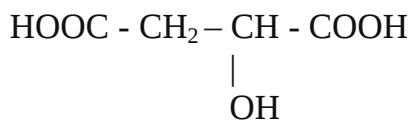
ОКСИКИСЛОТЫ

12.1. Классификация. Номенклатура и изомерия

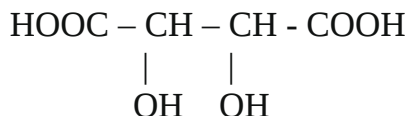
Органические соединения, содержащие две (или более) различные функциональные группы, называются соединениями со смешанными функциями. **Оксикислотами** называют органические соединения, молекулы которых содержат, кроме карбоксильных групп, одну или несколько гидроксигрупп. По числу карбоксильных групп определяют **основность** (одно-, двух- и т.д.), а по количеству всех функциональных групп, входящих в состав молекулы оксикислот, определяют **атомность** оксикислот. Например:



молочная кислота, одноосновная,
двухатомная



яблочная кислота, двухосновная,
трёхатомная



винная кислота, двухосновная,
четырёхатомная

Одноосновные двухатомные оксикислоты

Простейшие оксикислоты обычно называют по их природным источникам (молочная и т.д.)

По рациональной номенклатуре их называют как оксипроизводные соответствующих карбоновых кислот, взаимное положение гидроксо- и карбоксильных групп обозначают буквами греческого алфавита.

По систематической номенклатуре названия оксикислот производят от названия карбоновых кислот, причём к этому названию прибавляется приставка – **окси**. Нумерация начинается от карбоксильной группы.

Изомерия оксикислот зависит от изомерии углеродного скелета и положения гидроксигруппы. Кроме того, для оксикислот характерна оптическая изомерия.

Гомологический ряд одноосновных оксикислот:

1.	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	оксимуровиная кислота или угольная H_2CO_3
2.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	α -оксиуксусная кислота (р) 2-оксиэтановая кислота (с) гликолевая кислота (т)
3.	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	α – оксипропионовая кислота (р) 2-оксипропановая кислота (с) молочная кислота (т)
	$\begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	β –окси пропионовая кислота (р) 3 окси пропановая кислота (с) молочная кислота (т)

Первая и вторая оксикислоты не имеют структурных изомеров, у третьей- молочной кислоты два изомера. Кислота с четырьмя атомами углерода может существовать в виде пяти структурных изомеров

$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	α -окси масляная кислота (р) 2-окси бутановая кислота (с)
$\begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	β - окси масляная кислота (р) 3-окисбутановая кислота (с)
$\begin{array}{c} \gamma \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	γ - окси масляная кислота (р) 4-оксибутановая кислота (с)

Эти три оксикислоты можно рассматривать как производные нормальной масляной кислоты, они являются изомерами по положению гидроксогрупп. Две другие отличаются строением “углеродного скелета”

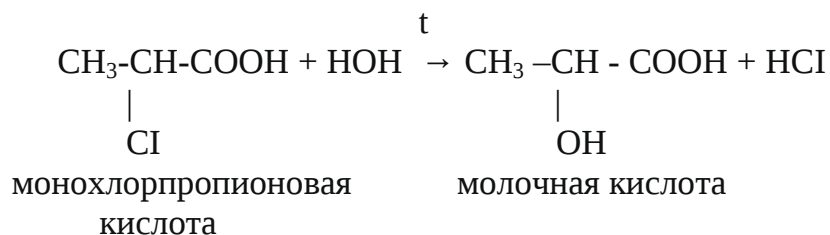
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метил-2-оксипропановая кислота (с) α-оксиизомасляная кислота (р)
$\begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2-метил-3-оксипропановая кислота (с) β-оксиизомасляная кислота (р)

12.2. Получение

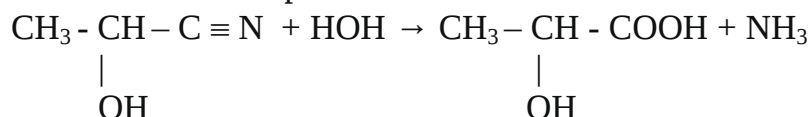
Кроме угольной кислоты, которая отличается от других гомологов.

1. α - оксикислоты:

а) гидролиз галогеносодержащих карбоновых кислот



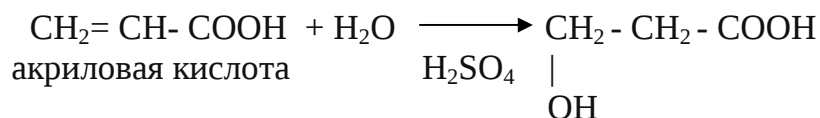
б) омыление оксинитрилов



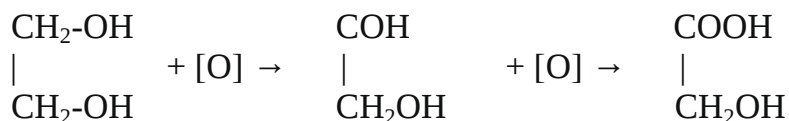
2. β -оксикислоты:

а) Из эфиров галогенозамещённых кислот по реакции Реформатского - действие цинка на смесь эфира галогензамещённой кислоты и альдегида или кетона

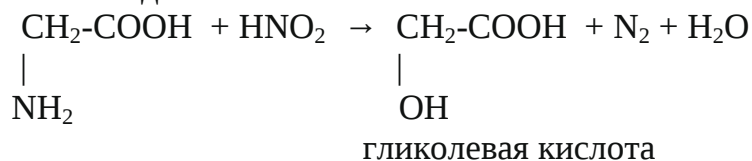
б) Присоединение воды к непредельным кислотам



3. Окисление гликолей



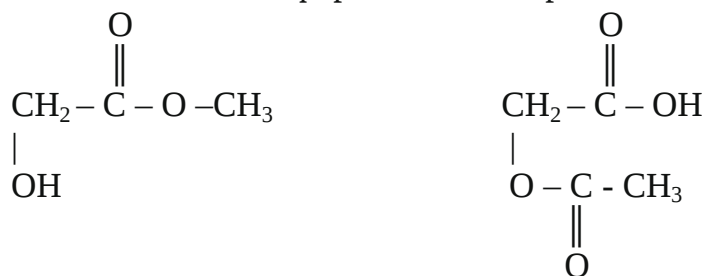
4. Взаимодействие аминокислот с азотистой кислотой



12.3. Физические и химические свойства

Простейшие оксикислоты представляют собой либо вязкие жидкости, либо кристаллические вещества, легко растворимые в воде. Растворимость их лучше, чем растворимость соответствующих карбоновых кислот, не содержащих гидросогруппу. Низшие оксикислоты смешиваются с водой в любых соотношениях.

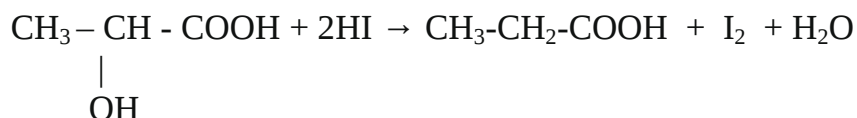
Оксикислоты вступают во все реакции, характерные для кислот и для спиртов. Вступление в реакцию спиртового или кислотного гидроксила определяется выбором реагента и условиями реакции. Так, при действии галогеноводородов замещается галогеном только спиртовой гидроксил, а при действии пятихлористого фосфора - и кислотный и спиртовой. Оксикислоты образуют соли, простые эфиры, амиды и нитрилы кислот, галогенангидриды и т.п. При действии щелочей в первую очередь получаются соли кислот, затем-алкоголяты. Оксикислоты могут образовывать сложные эфиры, как со спиртами, так и с кислотами:



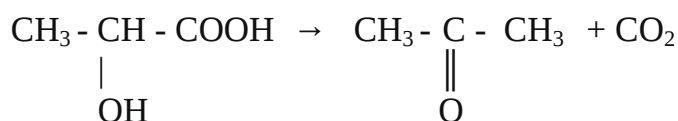
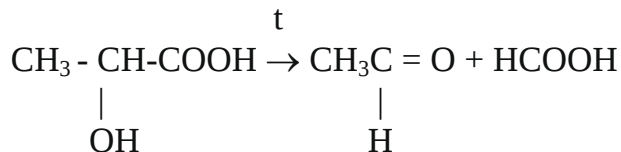
Кроме того, оксикислоты вступают в некоторые специфические реакции.

12.4. Специфические свойства

1. α - оксикислоты восстанавливаются в карбоновые кислоты

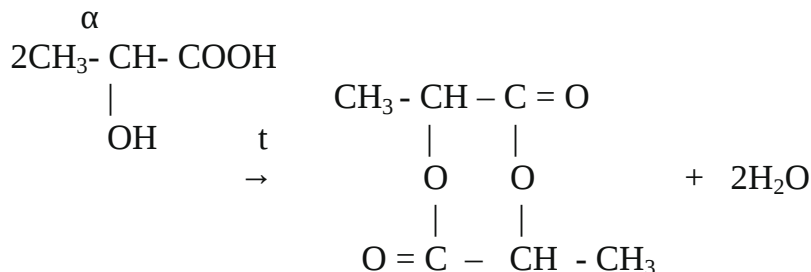


2. При нагревании в присутствии разбавленных минеральных кислот α -оксикислоты расщепляются на соответствующий альдегид (кетон) и муравьиную кислоту

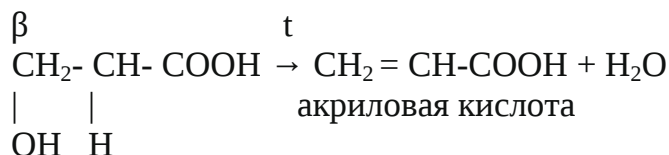


3. Реакции отщепления воды позволяют различить α , β , γ -оксикислоты.

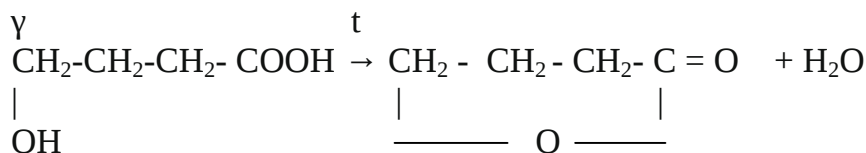
α -оксикислоты при нагревании отщепляют воду с образованием **лактидов**, т.е. циклических сложных эфиров, построенных из двух молекул кислоты:



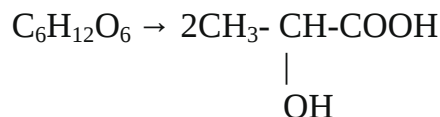
β -оксикислоты – при нагревании образуют **непредельные кислоты**



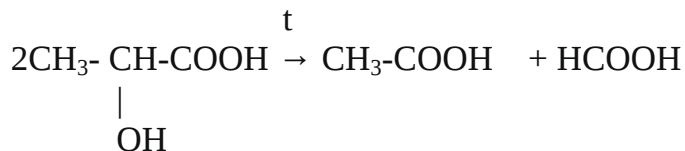
γ -оксикислоты - дают **лактоны**, т.е. внутренние сложные кислоты
(реакция Зайцева)



В технике молочная кислота получается при молочнокислом брожении сахаристых веществ (например, глюкозы)

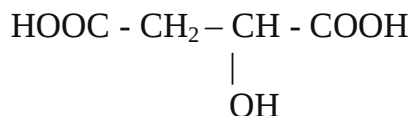


При нагревании с разбавленными минеральными кислотами молочная кислота распадается на уксусный альдегид и муравьиную кислоту.

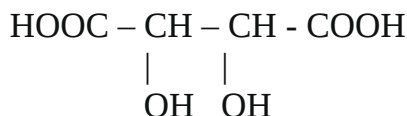


Молочная кислота применяется в текстильной промышленности и в кожевенном производстве, а также медицине.

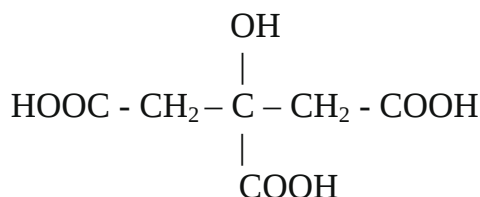
Двухосновные и трёхосновные оксикислоты.



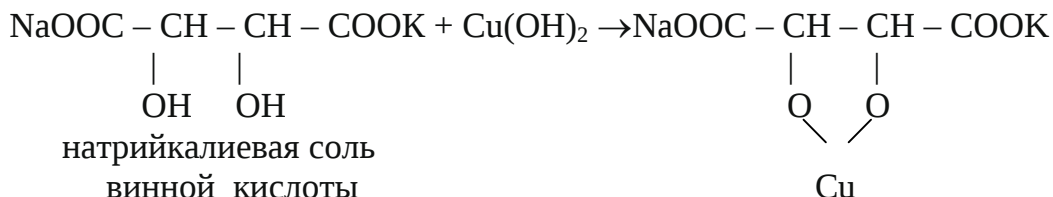
яблочная кислота
(двухосновная трёхатомная)



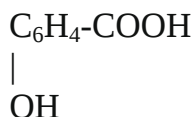
ВИННАЯ КИСЛОТА
(двухосновная четырёхатомная)



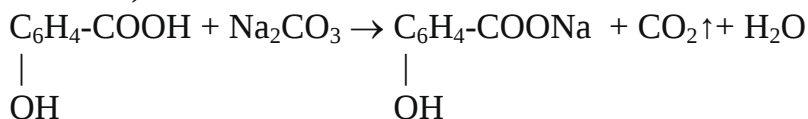
Лимонная кислота (трёхосновная, четырёхатомная)

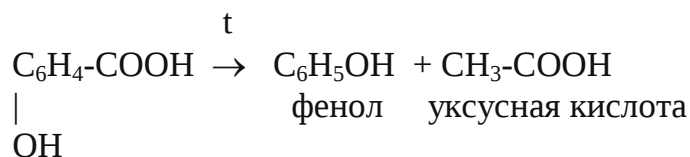


Ароматическая оксикислота - салициловая кислота
(о- оксибензойная)

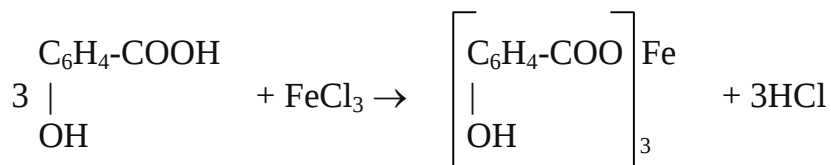


Кристаллическое вещество с температурой плавления 159⁰С. В холодной воде труднорастворима. Салициловая кислота в виде солей применяется в медицине в качестве жаропонижающего и протиревматического средства. Широкое применение в медицине имеют производные салициловой кислоты: ацетилсалициловая кислота – аспирин (в качестве жаропонижающего средства) и фениловый эфир салициловой кислоты салол (в качестве дезинфицирующего средства при кишечных заболеваниях).





Салициловая кислота даёт характерное для фенолов фиолетовое окрашивание с FeCl_3 .



Применение

В пищевой, текстильной промышленности. Салициловую кислоту и её производные используют в медицине, например, ацетилсалициловая кислота (аспирин), метиловый эфир салициловой кислоты (противоревматическое средство).

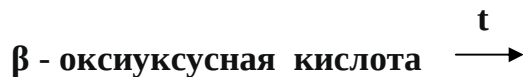
Амид угольной кислоты - мочеви́на (карбамид), в моче человека около 2% - как продукт распада белковых тел.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

- Какие вещества называются оксикислотами?
- Какая изомерия характерна для оксикислот?
- Классификация, номенклатура и изомерия оксикислот.
- Какими свойствами обладают оксикислоты?
- Что получается при нагревании α, β, γ -оксикислот? Напишите уравнения реакции
- Напишите структурные формулы изомеров оксикислоты с пятью атомами углерода и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре
- Напишите структурные формулы следующих оксикислот: молочной, яблочной, винной, лимонной. Определите их основность и атомность.

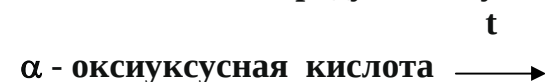
ТЕСТЫ

1. Как называется продукт, полученный по данной реакции?



- A) сложный эфир
- B) лактид
- C) кетон
- D) непредельная кислота

2. Как называется продукт, полученный по данной реакции?



- A) сложный эфир
- B) лактид
- C) кетон
- D) непредельная кислота

3. Как называется продукт, полученный по данной реакции?



- A) сложный эфир
- B) лактид
- C) кетон
- D) непредельная кислота

4. Дайте тривиальное название α -оксипропионовой кислоты

- A) глицин
- B) молочная кислота
- C) уксусная кислота
- D) гликолевая кислота

5. Дайте тривиальное название α -оксибензойной кислоты

- A) аспирин
- B) молочная кислота
- C) салициловая кислота
- D) гликолевая кислота

6. Какая изомерия характерна для оксикислот?

- A) изомерия углеродного скелета, положения гидроксогруппы, оптическая изомерия
- B) изомерия кратной связи
- C) изомерия положения карбоксильной группы
- D) изомерия углеродного скелета

7. Назовите двухосновную трёхатомную оксикислоту

- A) салициловая кислота
- B) молочная кислота
- C) яблочная кислота

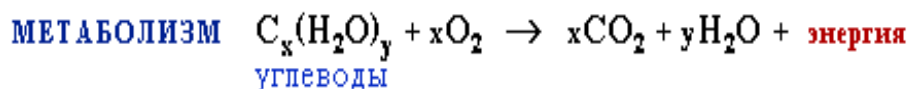
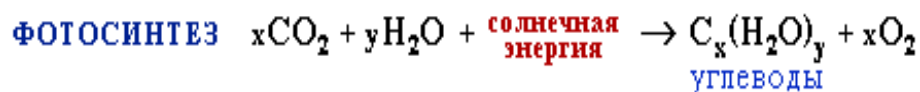
Глава 13. Углеводы

Углеводы (или сахара) – распространённые природные соединения. Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле (до 80% - в растениях, 20% - в организме человека и животных). Они играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов.

К углеводам относятся соединения, в состав молекул которых входят карбонильная и спиртовые группы. Спиртовых групп в молекуле углеводов бывает несколько. Углеводы имеют сходное строение и свойства, состав большинства которых отражает формула $C_n(H_2O)_m$, где $n, m > 3$. Это полиспирты, содержащие в своём составе альдегидную

$—C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ или кетонную $>C=O$ группировку.

Эти соединения образуются растениями в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды.



Для сахаров характерна довольно высокая растворимость в воде и способность кристаллизоваться. Некоторые из них обладают сладким вкусом. Глюкозу называют виноградным сахаром, лактозу - молочным, мальтозу - солодовым, сахарозу - тростниковым или свекловичным сахаром (в быту известен под названием сахар).

Углеводы делятся на две большие группы – простые (моносахариды) и сложные (табл. 20).

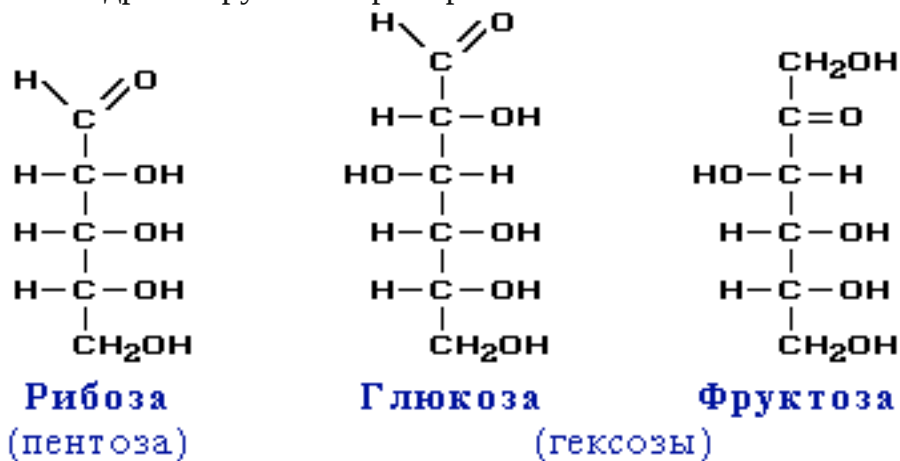
Моносахариды не гидролизуются с образованием более простых углеводов. Сложные углеводы гидролизуются до моносахаридов. В молекулах олигосахаридов содержится от 2 до 10 моносахаридных остатков, в полисахаридах - от 10 до 3000÷5000.

Таблица 20

У Г Л Е В О Д Ы			
Простые (негидролизующиеся)		Сложные (гидролизующиеся)	
Моносахариды или монозы		Олигосахариды (сахароподобные)	Полисахариды (несахароподобные)
альдозы	кетозы		
$C_6H_{12}O_6$ глюкоза	$C_6H_{12}O_6$ фруктоза	$C_{12}H_{22}O_{11}$ сахароза (дисахарид)	$(C_6H_{10}O_5)_n$ крахмал клетчатка (целлюлоза) гликоген
$C_5H_{10}O_5$ рибоза		$C_{12}H_{22}O_{11}$ лактоза	
$C_5H_{10}O_4$ дезоксирибоза		молочный сахар	

13.1 Моносахариды

В природе наиболее распространены моносахариды, в молекулах которых содержится пять углеродных атомов (пентозы) или шесть (гексозы). Моносахариды - гетерофункциональные соединения, в состав их молекул входит одна карбонильная группа (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксогрупп. Например:



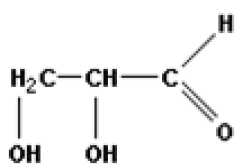
Таким образом, моносахариды - это полигидроксиальдегиды (рибоза, глюкоза) или полигидроксикетоны (фруктоза).

По числу атомов углерода моносахариды делятся на триозы, тетрозы, пентозы и гексозы. В табл. 21 приведены первые четыре типа моносахаридов.

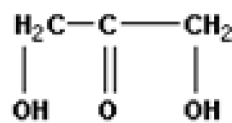
Таблица 21

	триозы $C_3H_6O_3$	тетрозы $C_4H_8O_4$	пентозы $C_5H_{10}O_5$	гексозы $C_6H_{12}O_6$
альдозы	$ \begin{array}{c} 1 \\ \\ H-C=O \\ \\ * 2 \\ \\ H-C-OH \\ \\ 3 \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $	$ \begin{array}{c} 1 \\ \\ H-C=O \\ \\ * 2 \\ \\ H-C-OH \\ \\ * 3 \\ \\ H-C-OH \\ \\ 4 \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $	$ \begin{array}{c} 1 \\ \\ H-C=O \\ \\ * 2 \\ \\ H-C-OH \\ \\ * 3 \\ \\ H-C-OH \\ \\ * 4 \\ \\ H-C-OH \\ \\ 5 \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $ рибоза	$ \begin{array}{c} CHO \\ \\ H-C-OH \\ \\ HO-C-H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ CH_2OH \end{array} $ глюкоза
кетозы	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ 2 \\ \\ C=O \\ \\ 3 \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ 2 \\ \\ C=O \\ \\ * 3 \\ \\ H-C-OH \\ \\ 4 \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ 2 \\ \\ C=O \\ \\ H-C-OH \\ \\ * 4 \\ \\ H-C-OH \\ \\ * 5 \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $	$ \begin{array}{c} CH_2OH \\ \\ C=O \\ \\ HO-C-H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ CH_2OH \end{array} $ фруктоза

Простейшие моносахариды триозы:



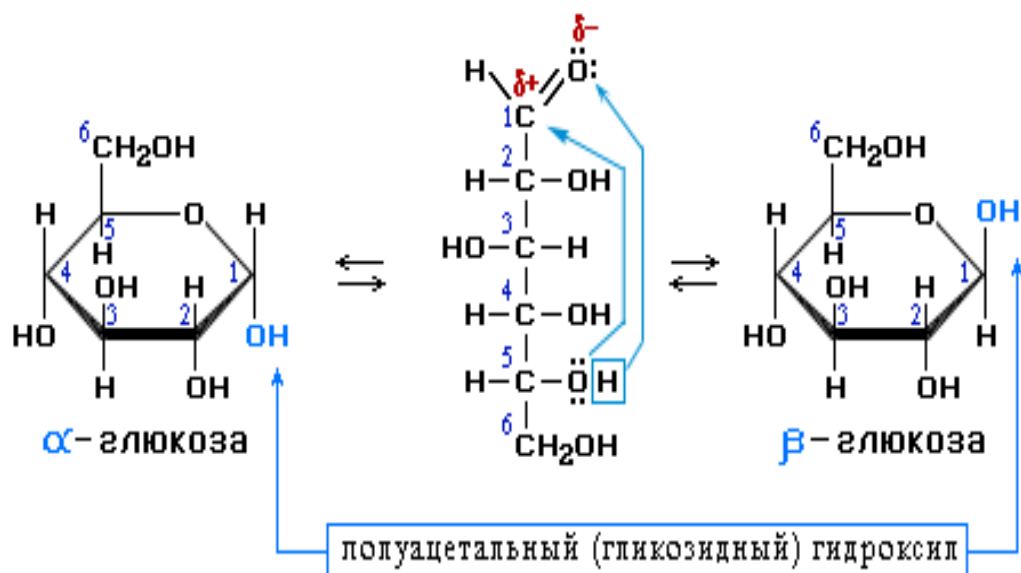
глицериновый альдегид (альдотриоза)



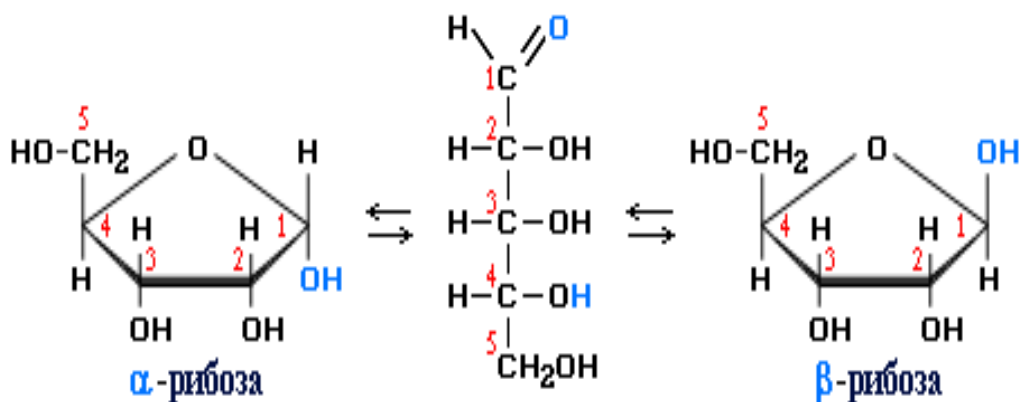
дигидроксиацетон (кетотриоза)

Строение. Молекулы глюкозы могут существовать в линейной и циклических формах. В линейной форме глюкоза представляет собой альдегидоспирт с пятью гидроксогруппами. Циклические α - и β -формы глюкозы представляют собой пространственные изомеры, отличающиеся положением полуацетального гидроксила относительно плоскости кольца.

Как правило, происходит взаимодействие карбонильной группы с гидроксильной группой при четвёртом или пятом углеродном атоме (нумерация начинается с карбонильного углерода или ближайшего к нему конца цепи). В α -глюкозе этот гидроксил находится в *цис*-положении к гидроксильной группе при C₂, в β -глюкозе - в *транс*-положении.



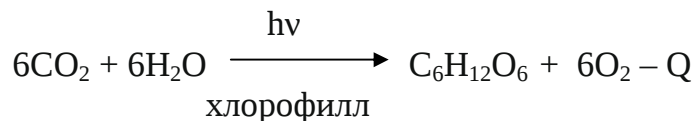
Аналогичные процессы происходят и в растворе рибозы:

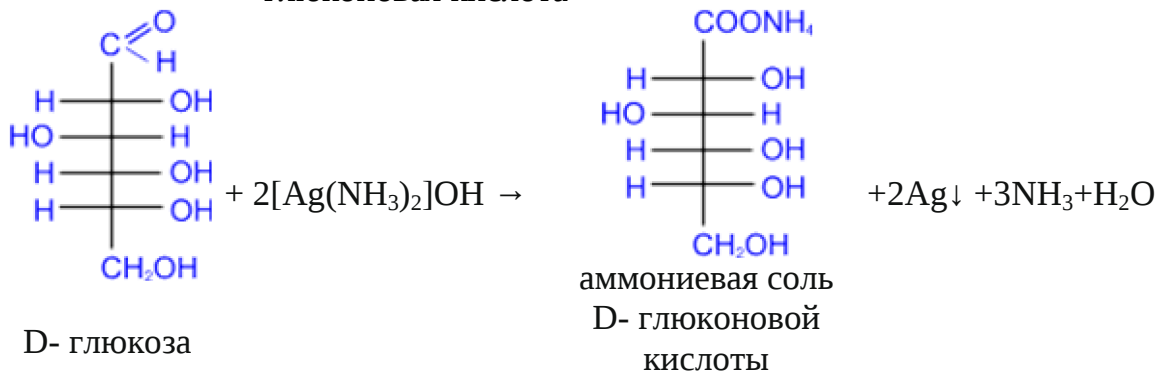


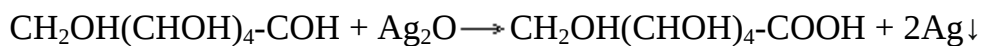
13.1.1. Получение

В свободном виде в природе встречается преимущественно глюкоза. Она же является структурной единицей многих полисахаридов. Другие моносахариды в свободном состоянии встречаются редко и в основном известны как компоненты олиго- и полисахаридов.

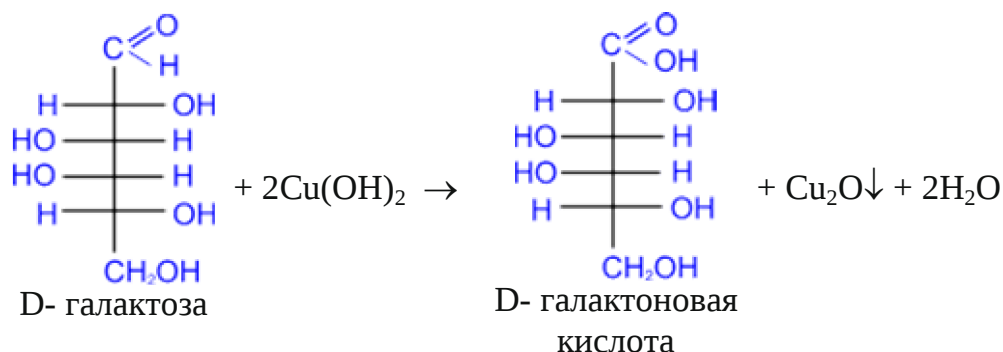
1. В природе глюкоза получается в результате **реакции фотосинтеза**:



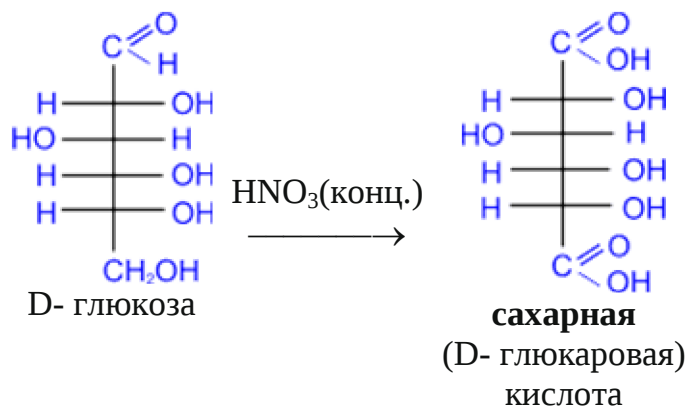
$$6 \text{ H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$
$$\begin{array}{ccc} (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} & \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{t} & n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \\ \text{крахмал} & & \text{глюкоза} \end{array}$$




- б) Реакция моносахаридов с гидроксидом меди при нагревании так же приводит к альдоновым кислотам.

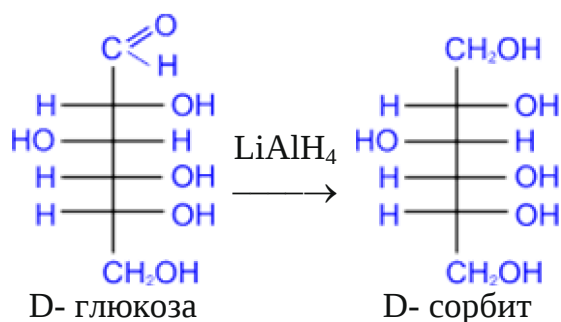


в) Более сильные окислительные средства окисляют в карбоксильную группу не только альдегидную, но и первичную спиртовую группы, приводя к двухосновным сахарным (альдаровым) кислотам. Обычно для такого окисления используют концентрированную азотную кислоту.



2. Восстановление.

Восстановление сахаров приводит к многоатомным спиртам. В качестве восстановителя используют водород в присутствии никеля, алюмогидрид лития и др. **Глюкоза восстанавливается** в шестиатомный спирт - **сорбит**.

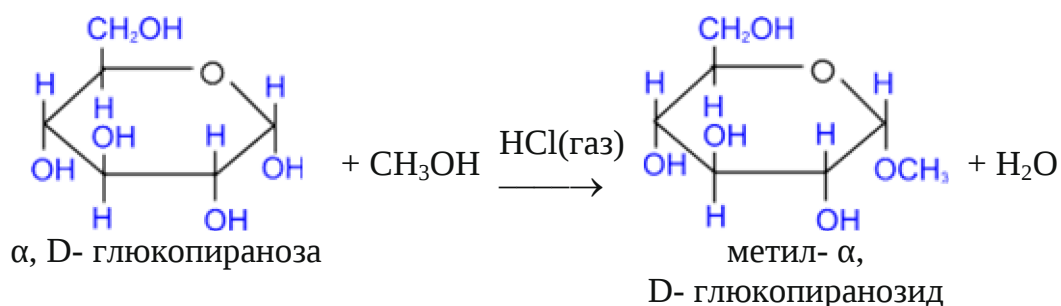


3. Реакции по гидроксильным группам

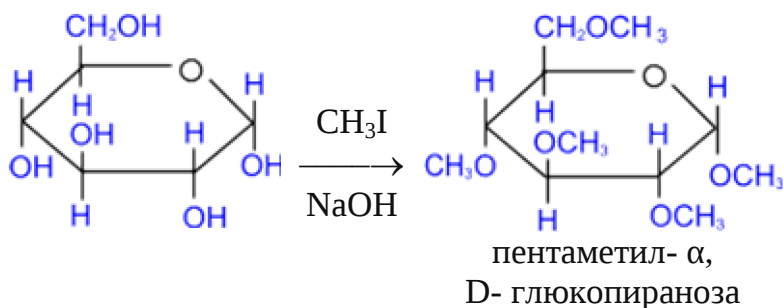
Реакции по гидроксильным группам моносахаридов осуществляются, как правило, в полуацетальной (циклической) форме.

а) Алкилирование (образование простых эфиров).

При действии метилового спирта в присутствии газообразного хлористого водорода атом водорода гликозидного гидроксила замещается на метильную группу.

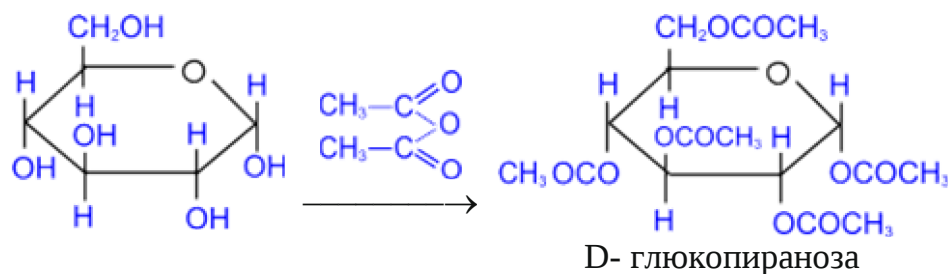


При использовании более сильных алкилирующих средств, каковыми являются, например, йодистый метил или диметилсульфат, подобное превращение затрагивает все гидроксильные группы моносахарида.

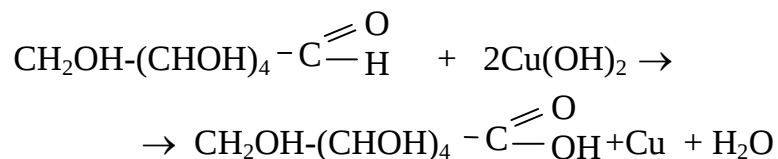


б) Ацилирование (образование сложных эфиров)- доказывает наличие пяти гидроксогрупп.

Под действием на глюкозу уксусного ангидрида все пять групп (-OH) в молекуле глюкозы замещаются на группу: (-O-CO-CH₃), образуется сложный эфир – пентаацетилглюкоза.

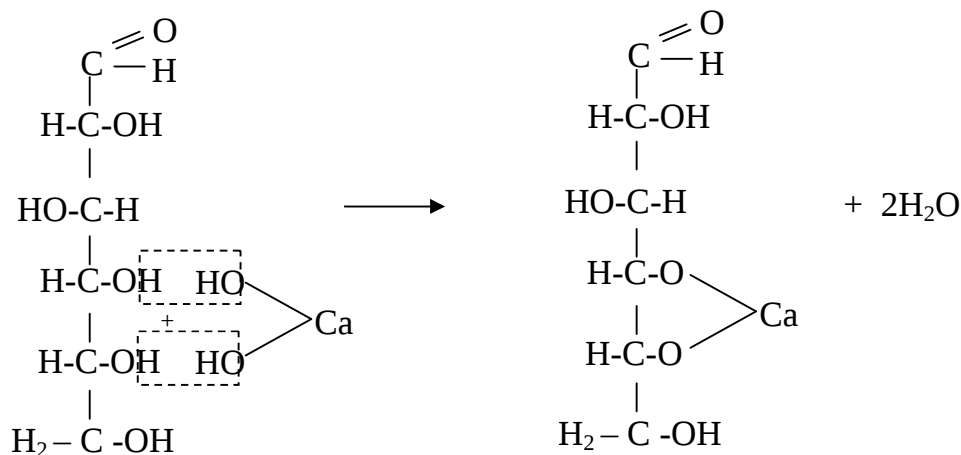


в) Как многоатомный спирт, глюкоза реагирует с гидроксидом меди (II) с образованием алкоголята меди, получается интенсивное синее окрашивание (качественная реакция).



с) Несмотря на схожесть химических свойств моносахаридов с альдегидами, глюкоза не вступает в реакцию с гидросульфитом натрия (NaHSO_3).

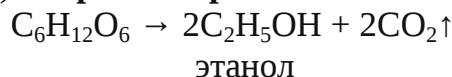
5. Получение глюконата кальция



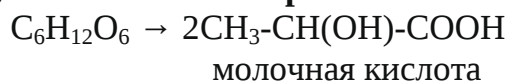
6. Специфические свойства:

Практическое значение имеют **реакции брожения** - это процесс расщепление глюкозы под действием различных микроорганизмов. Брожению подвергаются в основном гексозы в присутствии ферментов, выделяемых дрожжевыми грибами, бактериями или плесневелыми грибами. В зависимости от природы фермента различают:

а) спиртовое брожение



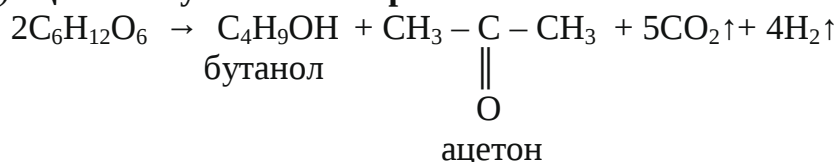
б) молочнокислое брожение



в) маслянокислое брожение



г) ацетон – бутанольное брожение



Глюкоза – питательное вещество. В живом организме в процессе метаболизма окисляется с выделением большого количества энергии, необходимой для нормальной жизнедеятельности организмов.

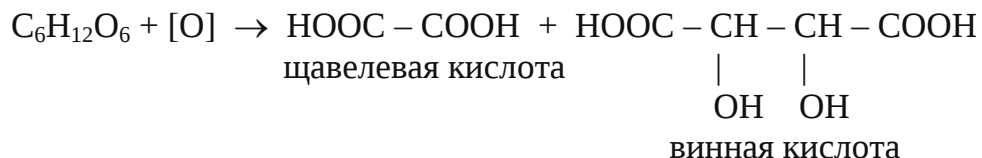


Используется в медицине – для приготовления лечебных препаратов внутривенного вливания, применяется в кондитерском производстве, в производстве зеркал, при крашении тканей, кож.

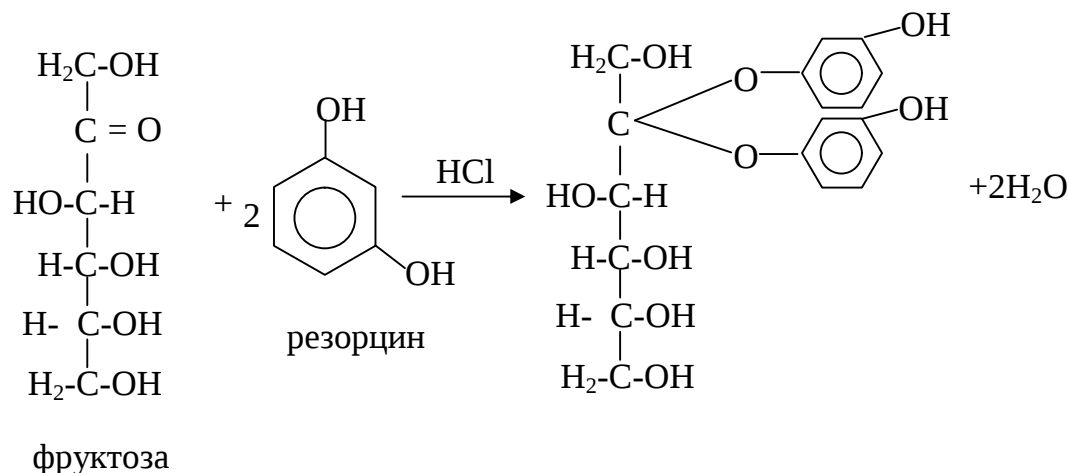
Аналогично ведут себя в химических реакциях и другие моносахариды.

Фруктоза – это изомер глюкозы. Как и глюкоза, она может существовать в линейной и циклической формах. В линейной форме она представляет собой кеонспирт с пятью гидросогруппами. Фруктоза слаще глюкозы и сахарозы. Это кетон – спирт, плодовый сахар. Фруктоза вступает во все реакции многоатомных спиртов, но, в отличие от глюкозы, не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра. Гидролизу не подвергается, образует сложные эфиры.

1. Окисление с разрывом цепи



2. Взаимодействует с HI
3. Взаимодействует с пятью молекулами уксусной кислоты (или ангидрида этой кислоты)
4. Качественная реакция на фруктозу – реакция с реактивом Селиванова (смесь резорцина с соляной кислотой HCl), при нагревании раствор окрашивается в красный цвет.

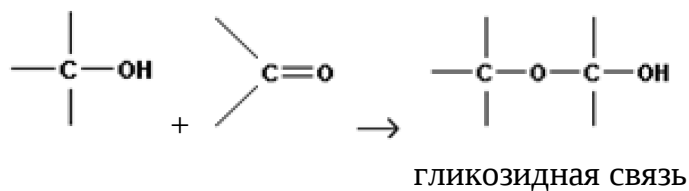


Из пентоз применение имеют - рибоза и дезоксирибоза (в отличие от рибозы имеет три группы OH), которые входят в состав нуклеиновых кислот.

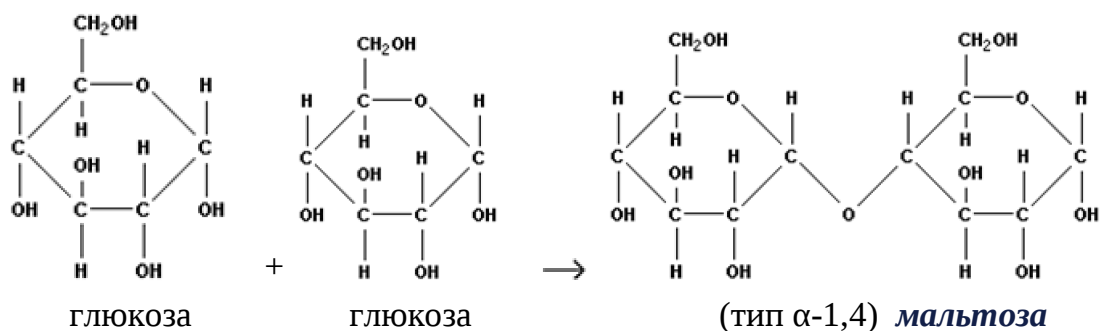
13.2 Дисахариды

Дисахариды - это углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, соединённых друг с другом за счёт взаимодействия гидроксогрупп.

При связывании двух моносахаридов по реакции конденсации образуются дисахариды с возникновением **гликозидной связи**:



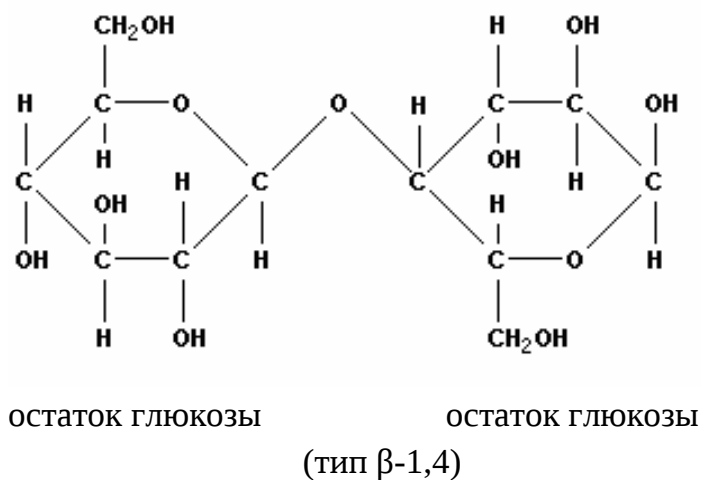
В зависимости от места образования гликозидной связи различают несколько дисахаридов: тип сахарозы (α -1,2-связь), тип мальтозы (α -1,4-связь), тип лактозы (β -1,4-связь):



К восстанавливающим дисахаридам относится, в частности, **мальтоза** (солодовый сахар), содержащаяся в солоде, т.е. проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков.

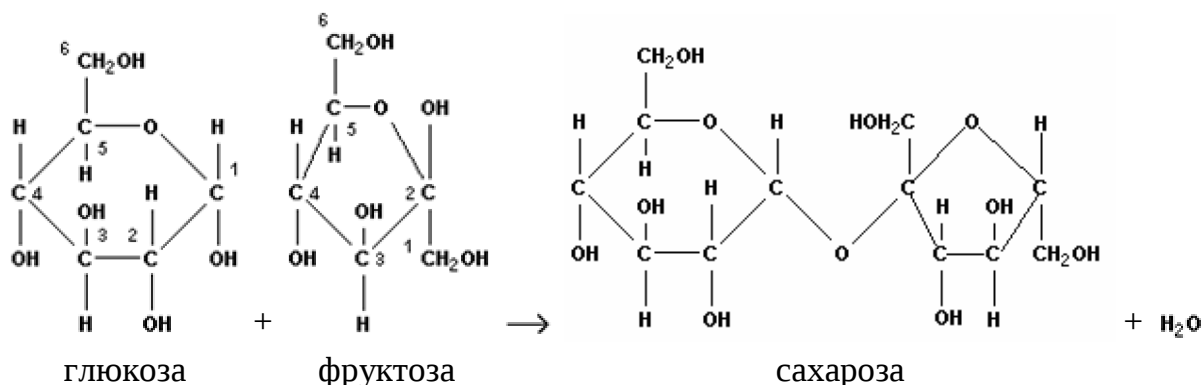
Мальтоза составлена из двух остатков D- глюкопиранозы, которые связаны (1–4) -гликозидной связью, т.е. в образовании простой эфирной связи участвуют гликозидный гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил при четвертом атоме углерода другой молекулы моносахарида. Аномерный атом углерода (C₁), участвующий в образовании этой связи, имеет α- конфигурацию, а аномерный атом со свободным гликозидным гидроксильной группой (обозначен красным цветом) может иметь как α-(α-мальтоза), так и β- конфигурацию (β- мальтоза).

Мальтоза представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус, однако значительно меньше, чем у сахара (сахарозы).



лактоза (молочный сахар)

К невосстанавливающим дисахаридам относится **сахароза** (свекловичный или тростниковый сахар). Она содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле (до 28% от сухого вещества), соках растений и плодах. Образуется при конденсации глюкозы и фруктозы.



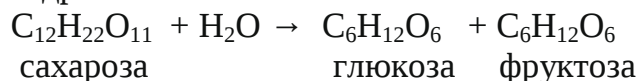
В противоположность мальтозе гликозидная связь (1–2) между моносахаридами образуется за счет гликозидных гидроксильных групп обеих молекул, то есть свободный гликозидный гидроксил отсутствует. Вследствие этого отсутствует восстанавливающая способность сахарозы, она не дает реакции "серебряного зеркала", поэтому ее относят к невосстанавливающим дисахаридам.

Сахароза – белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде.

Для сахарозы характерны реакции по гидроксильным группам. Как и все дисахариды, сахароза при кислотном или ферментативном гидролизе превращается в моносахариды, из которых она составлена.

Химические свойства:

1. Гидролиз:



2. Сахароза реагирует с гидроксидом кальция с образованием сахарата кальция.

3. Сахароза, находясь в растворе, не вступает в реакцию «серебряного зеркала», так как не способна образовывать открытую форму, поэтому её называют невосстанавливающим сахаром, т.е. не способным окисляться.

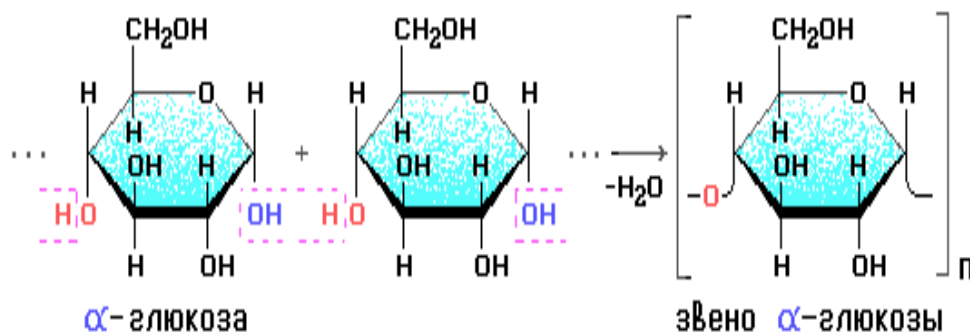
13.3. Полисахариды

Полисахариды - высокомолекулярные соединения общей формулы $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов, где n - несколько тысяч

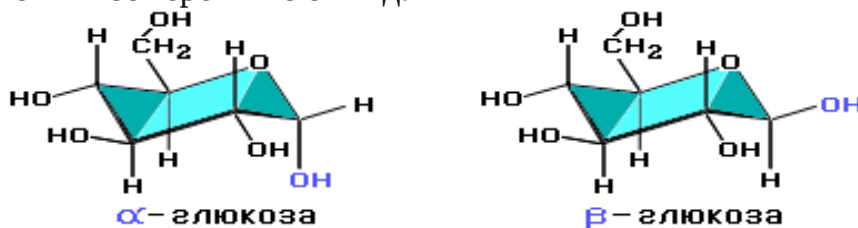
Важнейшими представителями этих высших **полиоз** являются крахмал, гликоген, целлюлоза. Основные представители - **крахмал** и **целлюлоза** - построены из остатков одного моносахарида - **глюкозы**. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, но совершенно разные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал представляет собой белый аморфный порошок, гигроскопичный, нерастворимый в холодной воде и образующий коллоидный раствор (клейстер) в горячей воде.

Строение. Крахмал - полимер растительного происхождения. Его молекулы состоят из линейных и разветвлённых цепей, содержащих остатки **α -глюкозы**. Структура молекулы крахмала:



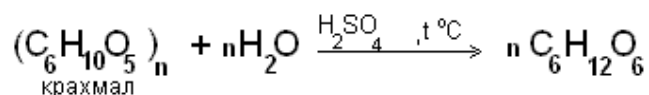
С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



Крахмал широко распространён в природе, является питательным материалом: в рисе – до 86%, пшенице – до 75%, кукурузе – до 72%, картофеле – до 25%. Подвергается гидролизу. Энергетическая ценность около 16,8 кДж/г. Чтобы облегчить его усвоение, содержащие крахмал продукты подвергают действию высокой температуры, то есть картофель варят, хлеб пекут. В этих условиях происходит частичный гидролиз крахмала, и образуются декстрины, растворимые в воде. Декстрины в пищеварительном тракте подвергаются дальнейшему гидролизу до глюкозы, которая усваивается организмом. Избыток глюкозы превращается в гликоген.

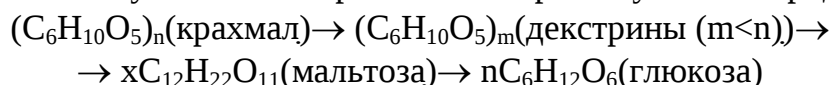
Химические свойства.

1. В промышленности крахмал путём гидролиза превращают в патоку и глюкозу. Для этого его нагревают с разбавленной серной кислотой, избыток которой затем нейтрализуют мелом.

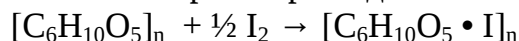


Образовавшийся осадок сульфата кальция отфильтровывают, раствор упаривают, и выделяют глюкозу. Если гидролиз крахмала не доводить до конца, то образуется смесь декстринов с глюкозой - патока, которую применяют в кондитерской промышленности. Получаемые с помощью крахмала декстрины используются в качестве клея, для загустения красок при нанесении рисунков на ткань.

В зависимости от условий проведения реакции гидролиз может осуществляться ступенчато с образованием промежуточных продуктов.



2. Качественной реакцией на крахмал является его взаимодействие с **йодом** – **наблюдается интенсивное синее окрашивание**. Такое окрашивание появляется, если на срез картофеля или ломтик белого хлеба поместить каплю раствора йода.



Крахмал не вступает в реакцию "серебряного зеркала".

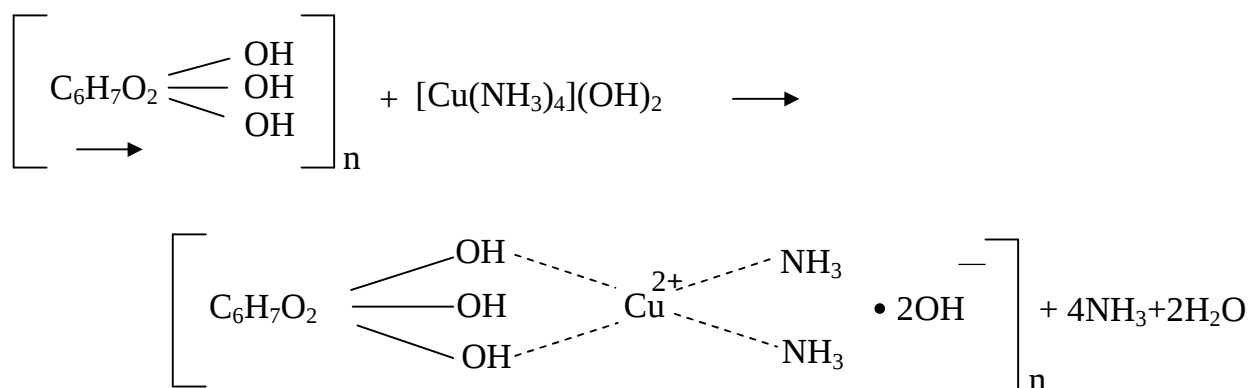
Крахмал применяют для накрахмаливания белья. Под горячим утюгом происходит частичный гидролиз крахмала и превращение его в декстрины. Последние образуют на ткани плотную пленку, которая придает блеск ткани и предохраняет ее от загрязнения.

Крахмал является ценным пищевым продуктом. Для облегчения его усвоения продукты, содержащие крахмал, подвергают термообработке, т.е. картофель и крупы варят, хлеб пекут. Процессы декстринизации (образование декстринов), осуществляемые при этом, способствуют лучшему усвоению организмом крахмала и последующему гидролизу до глюкозы.

В пищевой промышленности крахмал используется при производстве колбасных, кондитерских и кулинарных изделий. Применяется также для получения глюкозы, при изготовлении бумаги, текстильных изделий, клеев, лекарственных средств и т.д.

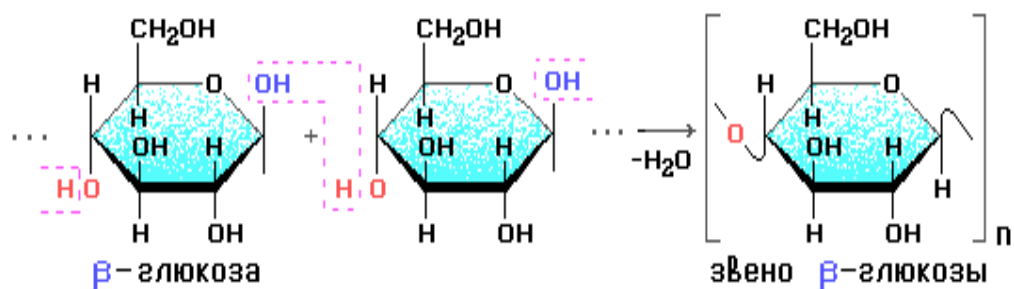
Гликоген (животный крахмал). Состав гликогена такой же, как у крахмала, но его молекулы более разветвленные, поэтому их молекулярная масса достигает $1 \cdot 10^6$ единиц. Особенно много гликогена содержится в печени (до 10%). В организме гликоген играет роль резервного полисахарида, который превращается в глюкозу по мере её расходования в клетках. Конечным продуктом сложных превращений гликогена в мышцах является молочная кислота. Является основной формой углеводов, содержащихся в пище (картофель, хлеб, крупы).

Целлюлоза (клетчатка) - наиболее распространенный растительный полисахарид. Это твёрдое волокнистое вещество, нерастворимое в воде, и в большинстве других неорганических и органических растворителях, но растворимое в аммиачном растворе гидроксида меди (II) (**реактив Швейцера**).



Она не плавится и не переходит в парообразное состояние: при нагревании примерно до 350°C целлюлоза разлагается – обугливается. Молекулярная масса целлюлозы – от 400 000 до 2 млн.

Строение. Целлюлоза – природный полимер, который обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Макромолекула целлюлозы, в отличие от крахмала, состоит только из **линейных цепей**, содержащих остатки **β -глюкозы**.



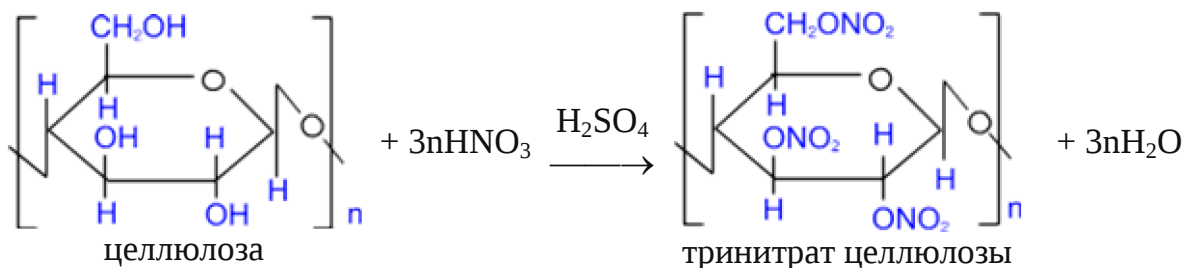
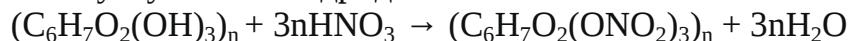
Может возникнуть вопрос: почему крахмал и целлюлоза – вещества с одинаковой молекулярной формулой – обладают различными свойствами? При рассмотрении синтетических полимеров мы уже выяснили, что их свойства зависят от числа элементарных звеньев и их структуры. Это же положение относится и к природным полимерам. Оказывается, степень полимеризации у целлюлозы намного больше, чем у крахмала. Крахмал – продукт питания, получают из картофеля, целлюлоза для этой цели непригодна. Молекула целлюлозы имеет линейное строение, вследствие чего легко образует волокна (лен, хлопок, конопля). В каждом остатке молекулы глюкозы содержатся три гидроксильные группы. Крахмал имеет как линейную, так и неразветвленную структуру.

Химические свойства.

1. Гидролиз при нагревании в кислой среде.

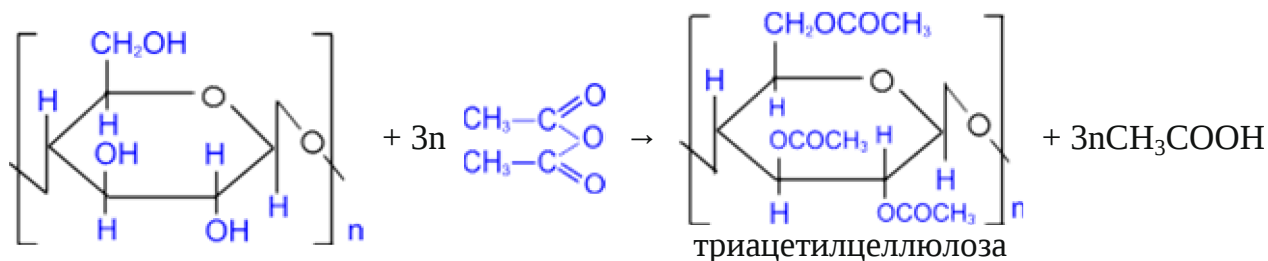
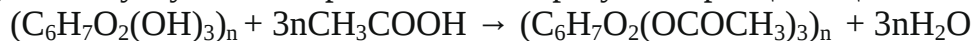
2. Целлюлоза – многоатомный спирт, на элементную ячейку полимера приходится три гидроксигруппы. В связи с этим, для целлюлозы характерны реакции этерификации (образование сложных эфиров).

Наибольшее практическое значение имеют реакции с азотной кислотой и уксусным ангидридом.



Полностью этерифицированная клетчатка известна под названием **пироксилин**, который после соответствующей обработки превращается в бездымный порошок. В зависимости от условий нитрования можно получить **динитрат целлюлозы**, в технике называется **коллоксилином**. Он так же используется при изготовлении пороха и твердых ракетных топлив. Кроме того, на основе коллоксилина изготавливают целлулоид.

При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии уксусной и серной кислот образуется триацетилцеллюлоза.



Триацетилцеллюлоза (или ацетилцеллюлоза) является ценным продуктом для изготовления негорючей киноплёнки и ацетатного шелка. Для этого ацетилцеллюлозу растворяют в смеси дихлорметана и этанола и этот раствор продавливают через фильтры в поток теплого воздуха. Растворитель испаряется, и струйки раствора превращаются в тончайшие нити ацетатного шелка. Целлюлоза не дает реакции "серебряного зеркала".

Целлюлоза используется человеком с очень древних времен. Сначала применяли древесину как горючий и строительный материал; затем хлопковые, льняные и другие волокна стали использовать как

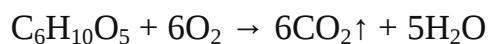
текстильное сырье. Первые промышленные способы химической переработки древесины возникли в связи с развитием бумажной промышленности.

Бумага – это тонкий слой волокон клетчатки, спрессованных и проклеенных для создания механической прочности, гладкой поверхности, для предотвращения растекания чернил. Первоначально для изготовления бумаги употребляли растительное сырье, из которого чисто механически можно было получить необходимые волокна, стебли риса (так называемая рисовая бумага), хлопка, использовали также изношенные ткани. Однако по мере развития книгопечатания перечисленных источников сырья стало не хватать для удовлетворения растущей потребности бумаги. Особенно много бумаги расходуется для печатания газет, причем вопрос о качестве (белизне, прочности, долговечности) для газетной бумаги значения не имеет. Зная, что древесина примерно на 50% состоит из клетчатки, к бумажной массе стали добавлять размолотую древесину. Такая бумага непрочна и быстро желтеет (особенно на свету). Для улучшения качества древесных добавок к бумажной массе были предложены различные способы химической обработки древесины, позволяющие получить из нее более или менее чистую целлюлозу, освобожденную от сопутствующих веществ – лигнина, смол и других. Для выделения целлюлозы было предложено несколько способов, из которых мы рассмотрим сульфитный. По сульфитному способу измельченную древесину "варят" под давлением с гидросульфитом кальция. При этом сопутствующие вещества растворяются, и освобожденную от примесей целлюлозу отделяют фильтрованием. Образующиеся сульфитные щелока, являются отходами в бумажном производстве. Однако вследствие того, что они содержат наряду с другими веществами способные к брожению моносахариды, их используют как сырье для получения этилового спирта (так называемый гидролизный спирт). Целлюлоза используется для получения вязкого, ацетатного, медноаммиачного волокон.

В большом количестве целлюлоза содержится в фильтровальной бумаге, вате до 90% (хлопке). В виде хлопка, льна идёт на изготовление тканей – х/б, льняных, производство бумаги. Подвергая целлюлозу химическим переработкам, получают несколько видов искусственного шёлка, пластмассы, киноплёнку, бездымный порох, лак и др.

Концентрированные кислоты (серная, фосфорная) и концентрированный раствор хлорида цинка также растворяют целлюлозу, но при этом происходит её частичный распад (гидролиз), сопровождающийся уменьшением молекулярной массы.

При нагревании с минеральными кислотами происходит гидролиз целлюлозы с образованием глюкозы:



При нагревании древесины без доступа воздуха происходит разложение целлюлозы. Получаются при этом древесный уголь, метан, метанол, уксусная кислота, ацетон и другие продукты.

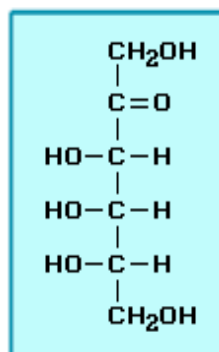
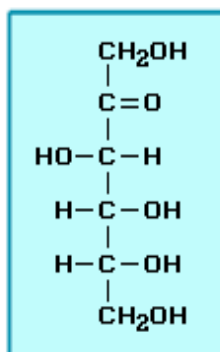
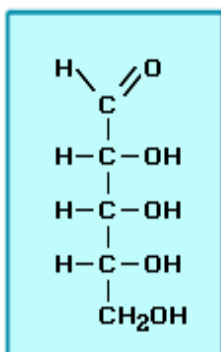
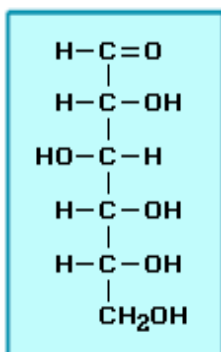
Из 1 т древесины получают 200 л этанола, что позволяет заменить 1,5 т картофеля или 0,7 т зерна.

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

- Какие вещества называют углеводами?
- Какова классификация углеводов и примеры их соединений?
- Какие функциональные группы содержат моносахариды и какие химические свойства ими обусловлены?
- Каковы способы получения и области применения глюкозы?
- Опишите специфические свойства глюкозы
- Какие дисахариды называются восстанавливающими, а какие – невосстанавливающими?
- Какова область применения крахмала и целлюлозы?
- Какие волокна можно получать из целлюлозы?
- Напишите реакцию получения нитро-, динитро-, тринитроцеллюлозы, триацетата целлюлозы
- Относительная молекулярная масса целлюлозы хлопчатника равна 1.750.000. Рассчитайте число элементарных звеньев в полимерной цепи.
- Напишите уравнения реакций молочнокислого и спиртового брожения глюкозы. Вычислите, какой объём оксида углерода (IV) (н.у.) образуется при спиртовом брожении глюкозы массой 360 г?
- Напишите уравнение реакции образования глюкозы в процессе фотосинтеза.
- В среднем сладкоежки кладут 3 чайные ложки сахара на стакан чая. Зная, что в такой ложке помещается 5 г сахара, а объём стакана 200 мл, рассчитайте массовую долю сахарозы в растворе (плотность чая считать равной 1 г/мл).

ТЕСТЫ

1. Какая формула соответствует фруктозе?



2. Какие вещества образуются при гидролизе сахарозы?

- A) глюкоза и фруктоза
- B) крахмал
- C) глюкоза и этанол
- D) целлюлоза

3. Водные растворы фруктозы и глюкозы можно различить с помощью . . .

- A) активного металла
- B) бромной воды
- C) гидроксида натрия
- D) аммиачного раствора оксида серебра

4. Какова масса глюкозы, при брожении которой получится 276 г этанола при выходе 80%?

- A) 345 г
- B) 432 г
- C) 540 г
- D) 675 г

5. Молочный сахар – это

- A) мальтоза
- B) лактоза
- C) сахароза
- D) фруктоза

6. С помощью какого вещества можно обнаружить крахмал?

- A) Ag_2O
- B) I_2
- C) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- D) NaOH

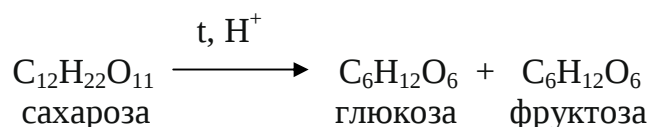
7. Какой продукт может быть образован при спиртовом брожении глюкозы?
А) гексанон
В) пропионовый альдегид
С) этанол
D) сорбит
8. Для каких соединений характерна реакция «серебряного зеркала»?
А) целлюлоза
В) фруктоза
С) глюкоза
D) крахмал
9. Сколько молей содержится в 1980 г фруктозы?
А) 10 В) 15 С) 11 D) 3
10. Какое соединение получится при восстановлении глюкозы?
А) этанол В) глицерин С) сахароза D) сорбит
11. Какой продукт может быть образован при кислом брожении глюкозы?
А) уксусная кислота
В) молочная кислота
С) пропионовый альдегид
D) кетон
12. Какое соединение даёт реакцию с реактивом Селиванова?
А) глюкоза
В) крахмал
С) целлюлоза
D) сахароза
13. Чем отличаются друг от друга крахмал и целлюлоза?
А) составом полисахарида
В) растворимостью в ацетоне
С) растворимостью в серной кислоте
D) структурой
14. В результате гидролиза крахмала образуются:
А) аминокислоты
В) глицерин и жирные кислоты
С) глюкоза и фруктоза
D) глюкоза
15. По какой реакции получается крахмал из глюкозы?
А) полимеризации
В) гидролиза
С) дегидрирования
D) поликонденсации

16. Укажите общую область использования крахмала и целлюлоза
- А) пищевые продукты
 - В) изготовление бумаги
 - С) изготовление древесного угля
 - Д) изготовление этилового спирта
17. К каким моносахаридам относится рибоза?
- А) пентоза
 - В) гексоза
 - С) тетроза
 - Д) гептоза
18. Укажите углеводы, относящиеся к классу моносахаридов
- А) глюкоза, сахароза
 - В) фруктоза, сахароза
 - С) рибоза, крахмал
 - Д) рибоза, глюкоза
19. При каком брожении глюкозы не выделяется оксид углерода (IV)?
- А) спиртовое
 - В) маслянокислое
 - С) молочнокислое
 - Д) молочнокислое и маслянокислое
20. Какова атомность спирта, получающегося при восстановлении глюкозы?
- А) 4
 - В) 6
 - С) 5
 - Д) 2
21. Определите массу глюкозы, содержащей 0,6 моль атомного углерода.
- А) 3,6 г
 - В) 7,2 г
 - С) 14,4 г
 - Д) 18,0 г
22. В соответствии с термохимическим уравнением $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O + 2816 \text{ кДж}$ выделится 1408 кДж теплоты, если в реакции участвует кислород количеством вещества
- А) 1,5 моль
 - В) 3 моль
 - С) 4,5 моль
 - Д) 6 моль

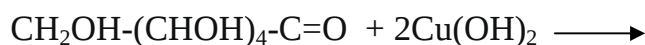
Примеры решения задач

Задача 1. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:
сахароза → глюкоза → глюконовая кислота?

Решение. Сахароза гидролизуются при нагревании в подкисленном растворе:

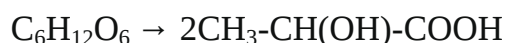


Глюкоза окисляется свежееосажденным гидроксидом меди (II) с образованием глюконовой кислоты ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$):

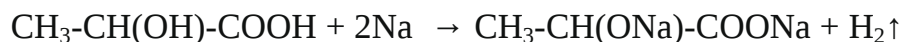


Задача 2. Полученное из глюкозы соединение $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в реакции с натрием образует соединение состава $\text{C}_3\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_3$, с карбонатом кальция — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6$, с этанолом в присутствии серной кислоты — $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$. Назовите это соединение и напишите уравнения реакций.

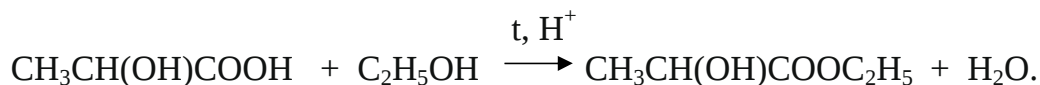
Решение. При молочнокислом брожении из глюкозы получается молочная (2-гидроксипропановая) кислота:



В реакции молочной кислоты с натрием участвуют и гидроксильная и карбоксильная группы:



С карбонатом кальция и с этанолом молочная кислота реагирует как обычная карбоновая кислота:



Задача 3. Каково отношение масс элементов (углерода, водорода и кислорода) в глюкозе ($C_6H_{12}O_6$) ?

Дано:

$C_6H_{12}O_6$ - глюкоза

$m(C) : m(H) : m(O)$ -?

Решение

Отношение масс элементов в соединении равно:

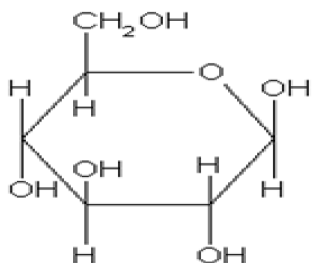
$$m(C) : m(H) : m(O) = 6Ar(C) : 12Ar(H) : 6Ar(O) = 6 \cdot 12 : 12 \cdot 1 : 6 \cdot 16 = 6 : 1 : 8$$

Ответ: $m(C) : m(H) : m(O) = 6 : 1 : 8$

Задача 4. Вещество состава $C_6H_{12}O_5Cl_2$ при гидролизе в водном растворе образует смесь пираноз А и Б, причем фрагменты А входят в состав целлюлозы. Напишите структурные формулы веществ А и Б, а также уравнения соответствующих реакций.

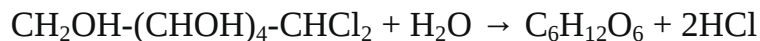
Решение. Фрагменты А входят в состав целлюлозы, следовательно,

А — β -глюкоза (изображена в пиранозной форме, т.е. в форме шестичленного цикла):



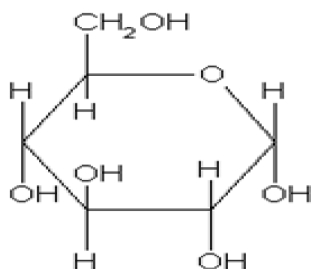
А- β -глюкоза

Смесь линейной формы глюкозы, α -глюкозы и β -глюкозы образуется при гидролизе следующего дихлорида:



(гидролиз дихлоридов — один из способов получения альдегидов).

Вещество Б — α -глюкоза в пиранозной форме:



Б - α-глюкоза

Задача 5. На одну чашку весов положили порцию глюкозы $C_6H_{12}O_6$, содержащую $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул. Какое количество вещества рибозы $C_5H_{10}O_5$ надо положить на другую чашку весов, чтобы весы были в состоянии равновесия?

Дано:

$$N(C_6H_{12}O_6) = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ молекул}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

$$\nu(C_5H_{10}O_5) = ?$$

Решение

Весы будут в состоянии равновесия, если

$$m(C_6H_{12}O_6) = m(C_5H_{10}O_5)$$

$$1) \quad m = M \cdot \nu; \quad \nu = \frac{N}{N_A}; \Rightarrow m = M \frac{N}{N_A};$$

$$m(C_6H_{12}O_6) = 180 \cdot \frac{3,01 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 90 \text{ (г)}$$

$$2) \quad m(C_6H_{12}O_6) = m(C_5H_{10}O_5) = 90 \text{ г}$$

$$\nu = \frac{m}{M}; \quad \nu(C_5H_{10}O_5) = \frac{90}{150} = 0,6 \text{ (моль)}$$

Ответ: $\nu(C_5H_{10}O_5) = 0,6 \text{ моль}$

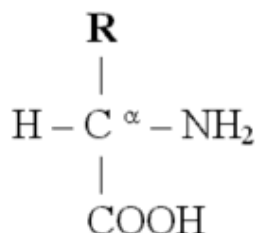
Глава 14

Аминокислоты. Белки

14.1. Классификация аминокислот

Аминокислоты - азотсодержащие органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильные группы ($-\text{COOH}$) и аминогруппы ($-\text{NH}_2$).

Их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, у которых один или несколько атомов водорода в углеводородном радикале замещены на одну или несколько аминогрупп. Они имеют чрезвычайно большое значение, т.к. из остатков аминокислот построены белковые вещества. Общую формулу простейших аминокислот можно записать так:

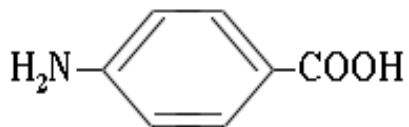


где R, например: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-OH}$ и т.д.

Аминокислоты классифицируют по двум структурным признакам.

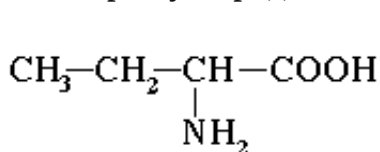
1. В зависимости от взаимного расположения амино- и карбоксильной групп различаются α , β , γ - и т. д. аминокислоты
2. По характеру углеводородного радикала различают алифатические (жирные) и ароматические аминокислоты. Приведенные выше аминокислоты относятся к жирному ряду.

Примером ароматической аминокислоты может служить *пара*-аминобензойная кислота:

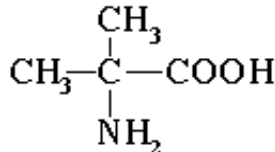


14.1.1. Изомерия и номенклатура

1. Изомерия углеродного скелета

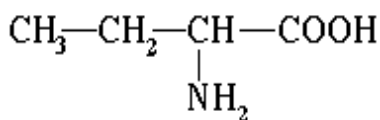


2-аминобутановая
кислота

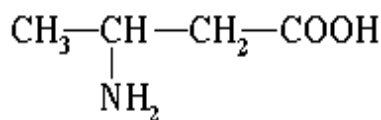


2-амино-2-метилпропановая
кислота

2. Изомерия положения аминогруппы



2-аминобутановая
кислота

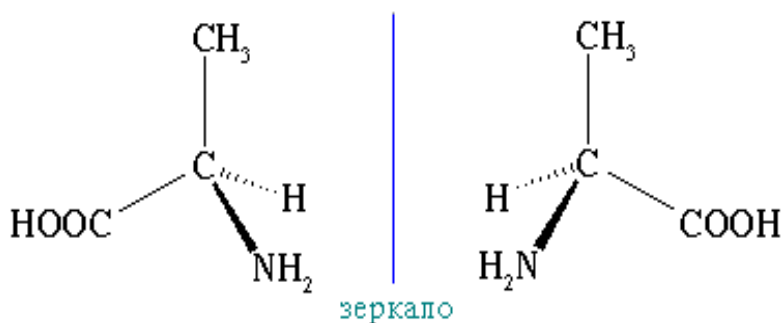


3-аминобутановая
кислота

3. Оптическая изомерия

Все α - аминокислоты, кроме глицина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, содержат асимметрический атом углерода (α - атом) и могут существовать в виде оптических изомеров (зеркальных антиподов).

Оптические изомеры аланина



Оптическая изомерия природных α - аминокислот играет важную роль в процессах биосинтеза белка.

Названия аминокислот **по рациональной номенклатуре** производят из названий образующих их карбоновых кислот с прибавлением приставки **амино-** и букв греческого алфавита, указывающих положение аминогруппы по отношению к карбоксильной группе (α , β , γ , δ , ω).

По систематической номенклатуре названия образуют иначе.

1. Нумеруют углеродную цепь, начиная с атома углерода карбоксильной группы.

2. Цифрами указывают номера углеродных атомов, при которых расположены радикалы или функциональные группы, и называют эти группы.

3. В конце называют углеродную цепь соответственно гомологам алканов с добавлением суффикса **-овая** и слова **“кислота”**.

Сохранились также исторические названия кислот.

Изомерия аминокислот аналогична изомерии оксикислот. Она обусловлена положением функциональной группы NH_2 , а также строением углеродного скелета.

Молекула аминокислоты может содержать одну или несколько COOH групп, в соответствии с этим аминокислоты различаются по основности. В молекуле аминокислот может также находиться несколько NH_2 групп. По числу этих групп аминокислоты делятся на: моноаминокарбоновые, диаминокарбоновые, аминодикарбоновые, ароматические, гетероциклические.

Гомологический ряд одноосновных аминокислот следовало бы начинать с аминотетракарбиновой кислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$.

Однако эта кислота одновременно является неполным амидом угольной кислоты. От уксусной кислоты можно произвести одну аминокислоту, от пропионовой - две, от масляной - три, изомасляной - две.

Примеры некоторых аминокислот приведены в табл. 22

Таблица 22

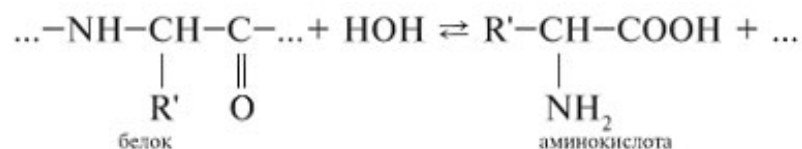
Примеры некоторых аминокислот

Представитель	Н а з в а н и е		
	по систематической номенклатуре	по рациональной номенклатуре	по тривиальной номенклатуре
Моноаминокарбоновые кислоты			
α $\text{CH}_2 - \text{COOH}$ NH_2	2-аминоэтановая кислота	α -аминоуксусная кислота, гликокол	глицин (гликокол)
α $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH}$ NH_2	2-аминопропановая кислота	α -аминопропионовая кислота	α -аланин
β $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ NH_2	3-аминопропановая кислота	β -аминопропионовая кислота	β -аланин

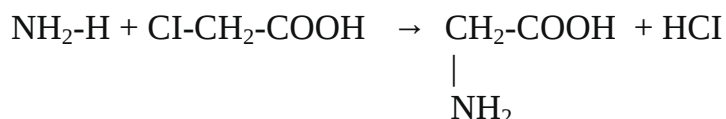
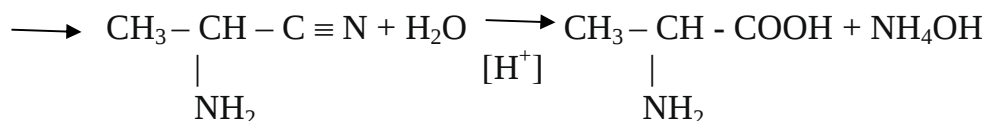
$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-амино- бутановая кислота	α -амино- масляная кислота	
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \beta \quad \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{COOH} \\ \quad \alpha \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	3 метил 2-амино бутановая кислота	α -амино- изовалериано- вая кислота	валин
$\begin{array}{c} \beta \quad \alpha \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{COOH} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	3 окси 2-амино пропановая кислота	α -амино β -окси- пропионовая кислота	серин
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	3 окси 2-амино бутановая кислота	α -амино- β - гидрокси масляная кислота	треонин
Диминокарбоновые кислоты			
$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2,6 -диамино гексановая кислота	α, ϵ ,- диамино капроновая кислота	лизин
Моноаминодикарбоновые кислоты			
$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2- амино бутандиовая кислота	α - аминоянтар- ная кислота	аспараги- новая кислота
$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2- амино пентандиовая кислота	α -амино- глутаровая кислота	глутами- новая кислота

14.1.2. Получение

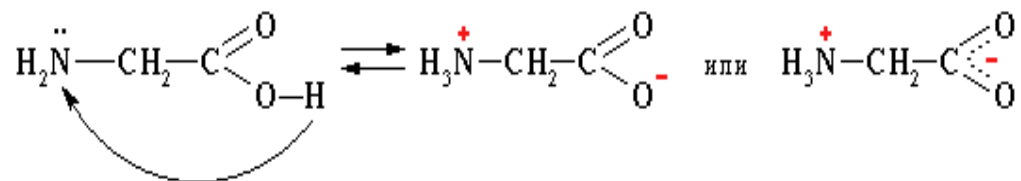
Природный источник - белки. При их гидролизе получается около 20 различных аминокислот.



α- аминокислоты:

$$\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{красный фосфор}} \text{ClCH}_2\text{-COOH} + \text{HCl}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{OH} \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$$
$$\text{CH}_3\text{-COH} + \text{NH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{N-H} + \text{HCN} \longrightarrow$$

$$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH} + \text{H} - \text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2} - \text{COOH}$$

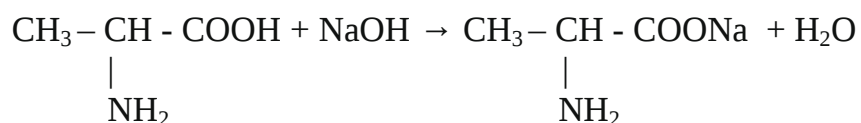
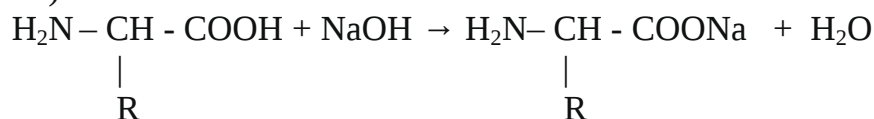
273



14.1.4. Химические свойства

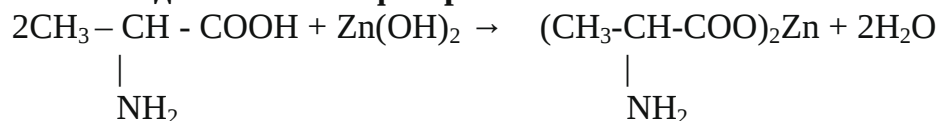
В молекулах аминокислот содержатся карбоксильные группы, имеющие кислотные свойства, и аминогруппы, обладающие основными свойствами. Они и обуславливают характерные химические свойства этих веществ. Реагируют как с основаниями, так и с кислотами, т.е. они являются амфотерными соединениями.

1. Взаимодействие с растворами щелочей (как карбоновые кислоты).

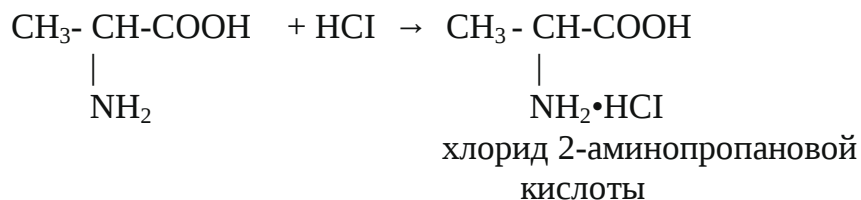
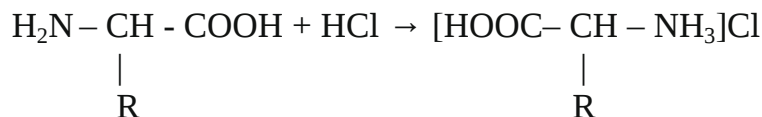


натриевая соль 2-амино
пропионовой кислоты

2. Взаимодействие с амфотерными основаниями



3. Подобно аминам, реагируют с сильными кислотами (как основания-амины) с образованием солей:

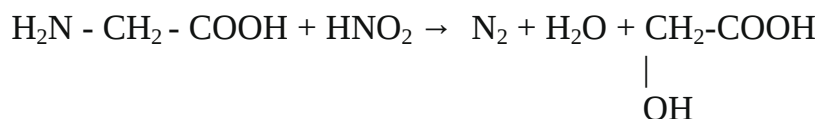


4. Аминокислоты реагируют со спиртами, образуя сложные эфиры

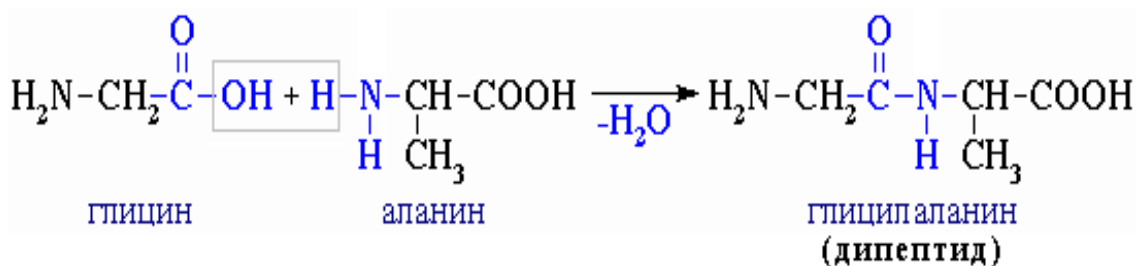
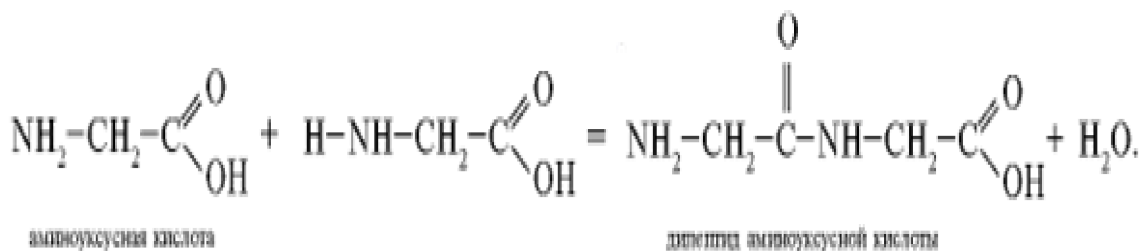


5. С карбоновыми кислотами аминокислоты образуют амиды карбоновых кислот.

6. При действии азотистой кислоты аминокислоты дают оксикислоты



7. Аминокислоты взаимодействуют друг с другом. Межмолекулярное взаимодействие α-аминокислот приводит к образованию пептидов. При взаимодействии двух α - аминокислот образуется дипептид - реакция поликонденсации



Образовавшаяся молекула реагирует с другой молекулой и т.д. Межмолекулярное взаимодействие трех α-аминокислот приводит к

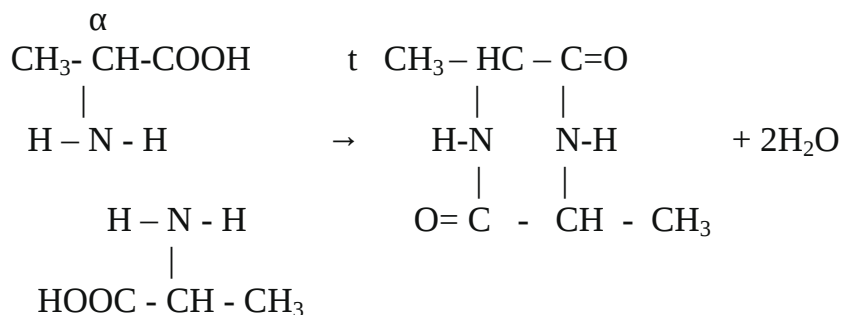
образованию трипептида и т.д. В результате получаются высокомолекулярные соединения.

Группа атомов $\begin{array}{c} (-\text{C}-\text{N}-) \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ называется пептидной или амидной,

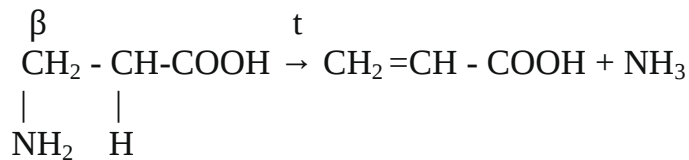
а связь между атомами углерода и азота - пептидной или амидной связью. Синтезируемые высокомолекулярные соединения (ВМС) называются **полипептидами**. Две молекулы образуют дипептид, три - трипептид, четыре - тетра - и т.д. Полипептиды имеют большое значение для биологических процессов живых организмов, играют очень важную роль в построении белков. Учёными доказано, что пептидные системы играют важную роль в работе мозга. В мозгу уже открыты так называемые пептиды сна, памяти, страха и т.д.

8. В зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу аминокислоты ведут себя при нагревании различно:

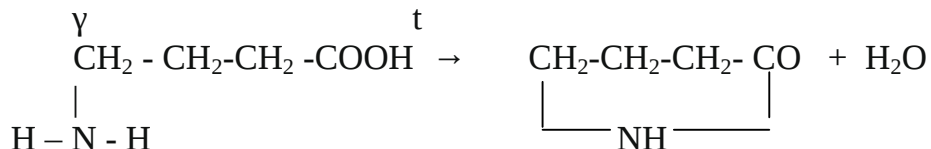
а) α - аминокислоты образуют дикетопиперазины.



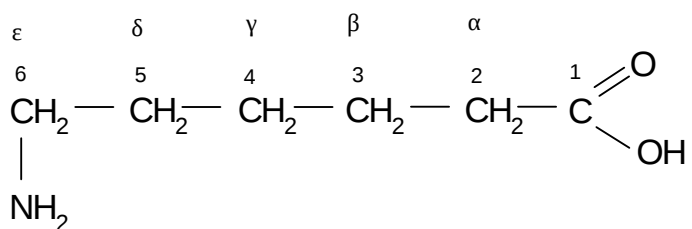
б) β - аминокислоты отщепляют аммиак и дают непредельные кислоты



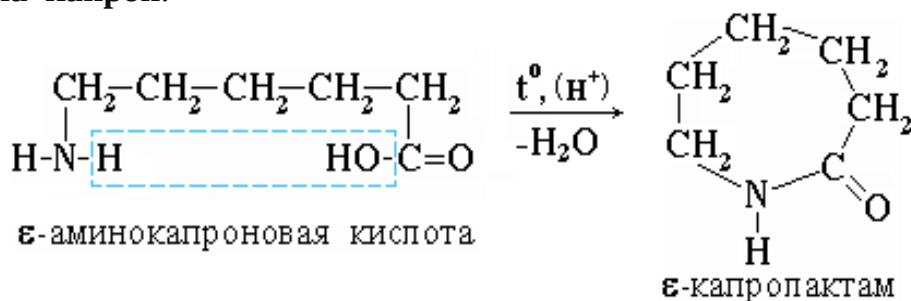
в) γ - аминокислоты - дают внутренние амиды - лактамы



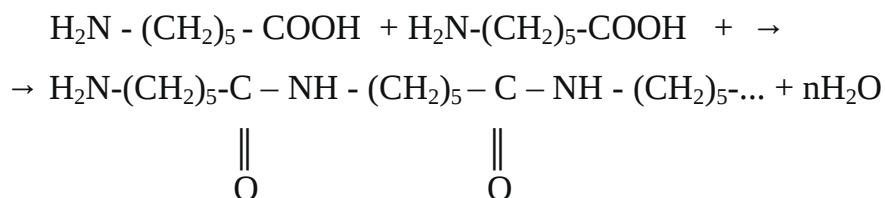
ε-аминокапроновая кислота (6 атомов углерода)



При отщеплении воды образует внутренний амид - **капролактam**, который применяется в качестве исходного вещества **для получения волокна капрон**.



В дальнейшем молекулы капролактама под действием воды превращаются в молекулы ε-аминокапроновой кислоты, которые подвергаются поликонденсации, образуя полимер.



Формула полимера ($-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-$)_n



Он имеет вид смолы. Для получения волокон смолу плавят, пропуская через фильеры, затем волокна подвергают специальной обработке, после чего скручивают в нити.

14.1.5. Применение

Аминокислоты, преимущественно α-аминокислоты, необходимы для синтеза белков в живых организмах. Нужные для этого аминокислоты человек и животные получают в виде пищи, содержащей различные белки. Последние в пищеварительном тракте подвергаются расщеплению на отдельные аминокислоты, из которых затем синтезируются белки, свойственные данному организму. Некоторые из них содержатся в

лекарственных препаратах. Многие аминокислоты служат для подкормки животных. Неразветвлённые аминокислоты нормального строения (содержащие две функциональные группы), как мономеры, используются для производства синтетических волокон (капрона, энанта). Волокна, получаемые из аминокислот, называются полиамидами. Изделия из капрона нашли широкое применение в быту. Капроновая смола используется для изготовления прочных, изнosoустойчивых деталей машин и механизмов, изготовления женских чулок.

14.2. Белки

Белки – это азотсодержащие высокомолекулярные органические вещества со сложным составом и строением молекул. Представляют собой природные полимеры (сложные полипептиды), молекулы которых построены из остатков аминокислот, соединённых между собою амидной (пептидной) связью.

Это природные полипептиды с высокими значениями молекулярной массы (от 5-10 тыс. до 1 млн. и более). Они входят в состав клеток и тканей всех живых организмов и являются основной составной частью нашей пищи. С белками связаны все жизненные процессы.

Белки также называют *протеинами* (1938 г.- голландский учёный Мульдер впервые применил этот термин в качестве наименований сложных органических веществ, встречающихся во всех живых организмах, от греч. «протос» - первый, важный).

Белки являются главным носителем жизни. **“Жизнь - есть способ существования белковых тел...”**. Первый белок, у которого в 1954 г. удалось расшифровать первичную структуру, был инсулин (регулирует содержание сахара в крови).

14.2.2. Состав и строение белков

В состав белков входят: углерод 50÷52%, водород (6÷8%), кислород (19÷24%), азот (15÷18%), сера (0,5÷2,0%). Большинство белков содержит, кроме того, серу, а иногда ещё фосфор, железо и некоторые другие элементы. Человеческий организм содержит до 100000 различных белков. Относительная молекулярная масса белков очень большая. Так, например, молекулярная масса белка, входящего в состав куриного яйца, равна 36.000, а одного из белков мышц - достигает 150.000, альбумин сыворотки крови человека 61.500, γ -глобулин сыворотки крови 153.000, бывает 300.000. Основным строительным материалом для организма служат белки, составляющие 15÷20% массы тела. В природе существует примерно огромное количество различных белков.

В икре рыбы содержится 26,7% белка, в рыбе – 18%, в горохе – 22%, кормовые дрожжи содержат 45% белка. Из белковых молекул состоят и некоторые органы нашего организма: кожа – 27%, скелет – 20%, мышцы – 22%, печень – 22%, мозг – 11% белка.

В организме человека насчитывается около пяти миллионов разнообразных белков. Именно из белков в основном построены клетки — протоплазма, органоиды, мембраны, а также межклеточное вещество. В результате гидролиза белков чаще всего получают 20 различных **α-аминокислот**. Первая аминокислота была открыта в 1820 году, полный аминокислотный состав белков расшифрован лишь к 30-м годам XX века. Из известных 200 аминокислот всего 20 в различных сочетаниях образуют миллионы белков.

В 1888 году русский учёный — биохимик **Данилевский А.Я.** — указал на то, что в молекулах белков содержатся повторяющиеся пептидные группы атомов. В начале XX столетия (1902 г.) немецкий химик-органик **Фишер Э.Г.** экспериментально доказал, что аминокислоты связываются, образуя соединения, названные им полипептидами. Эта теория дала ключ к тайне строения белка. Фишер предположил, что белки представляют собой полимеры аминокислот, соединённых пептидной связью.

Отличаются аминокислоты радикалом (R), классифицируются в зависимости от его природы (хотя предложены и другие классификации аминокислот, например, в зависимости от их электрического заряда). Все аминокислоты обладают некоторыми общими свойствами. Они прекрасно растворяются в воде, могут вступать в химическую связь с кислотами и щелочами. Эти и ряд других особенностей аминокислот имеют немалое значение для обмена веществ.

Аминокислоты в составе белков показаны в табл. 23

Таблица 23

Открытие аминокислот в составе белков

№	Аминокислота	Год	Источник	Кто впервые выделил
1	2	3	4	5
1.	Глицин	1820	Желатин	А.Браконно
2.	Лейцин	1820 1839	Мышечные волокна Фибрин шерсти	А.Браконно Г.Мульдер
3.	Тирозин	1848	Казеин	Ф.Бопп
4.	Серин	1865	Шелк	Э.Крамер
5.	Глутаминовая кислота	1866	Растительные белки	Г.Риттхаузен
6.	Аспарагиновая кислота	1868	Конглютин легумин	Г.Риттхаузен

1	2	3	4	5
7.	Фенилаланин	1881	Ростки люпина	Э.Шульце, Й.Барбьери
8.	Аланин	1888	Фиброин шелка	Т.Вейль
9.	Лизин	1889	Казеин	Э.Дрексель
10.	Аргинин	1895	Вещество рога	С.Хедин
11.	Гистидин	1896	Стуринб гистоны	А.Коссель, С.Хедин
12.	Цистин	1899	Вещество рога	К.Мёрнер
13.	Валин	1901	Казеин	Э.Фишер
14.	Пролин	1901	Казеин	Э.Фишер
15.	Оксипролин	1902	Желатин	Э.Фишер
16.	Триптофан	1902	Казеин	Ф.Гопкинс, Д.Кол
17.	Изолейцин	1904	Фибрин	Ф.Эрлих
18.	Метионин	1922	Казеин	Д. Мёллер
19.	Треонин	1925	Белки овса	С.Шрайвер
20.	Оксилизин	1925	Белки рыб	С.Шрайвер

Современные исследования позволяют различить в структуре белковой молекулы первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуру.

Первичная структура – последовательность аминокислотных звеньев в линейной полипептидной цепи (все связи ковалентные, прочные).

Вторичная структура - конформация полипептидной цепи, т.е. способ скручивания цепи в пространстве за счет водородных связей между группами NH и CO. Одна из моделей вторичной структуры – α -спираль.

Третичная структура – образует в пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь. Она поддерживается взаимодействием разных функциональных групп полипептидной цепи. Так, например, между серы часто образуется дисульфидный мостик ($-S-S-$), между карбоксильной группой и гидроксильной группой имеется сложноэфирный мостик, а между карбоксильной группой и аминогруппой может возникнуть солевой мостик. Для этой структуры характерны и водородные связи. Третичная структура белка во многом обуславливает специфическую биологическую активность белковой молекулы.

Четвертичная структура - структура, образующаяся за счёт взаимодействия между разными полипептидными цепями. Примером такого белка является гемоглобин, который представляет комплекс из четырёх макромолекул.

Белок – высшая форма развития органических веществ. В живых организмах и растений белки выполняют самые различные функции: они

составляют основу опорных, мышечной и покровных тканей (кости, хрящи, кожа, сухожилия), играют решающую роль в процессах обмена веществ и размножения клеток, являются источником энергии — при расщеплении 1г белка выделяется 17,6 кДж.

Дефицит белка в пище тяжело сказывается на жизнедеятельности организма. Прежде всего, нарушается азотистый баланс — распад белка превалирует над его синтезом. Организм, испытывая недостаток белка, начинает "питаться" собственными тканями. Чтобы этого не произошло, необходимо постоянно вводить в организм необходимое количество белка с пищей.

Многие гормоны и антитела нашего организма имеют белковую основу, а биологические катализаторы (ферменты) играют важную роль в химических реакциях.

Специальный *сократительный белок* — **миозин**, составляющий мышечную ткань, обеспечивает передвижение организма, сердечную деятельность, движение крови по сосудам, перистальтику кишечника и т. д.

Белок хряща и костей — **коллаген** придает гибкость и прочность скелету. *Белок кожи* — **кератин** защищает поверхность тела от механических, температурных, лучевых и иных воздействий и препятствует проникновению микробов в организм.

Аминокислоты, которые синтезируются в нашем организме, называются заменимыми. Другая часть аминокислот, из которых построены белки нашего организма, в нем не синтезируется, — это **незаменимые** аминокислоты. Они должны поступать в организм с пищей. Недостаток хотя бы одной из них в пище в течение более или менее длительного времени приводит организм к гибели. Белки, содержащие полный набор аминокислот, включая незаменимые, являются **биологически полноценными**, они содержатся в животной пище и лишь в некоторых пищевых растениях (сое, горохе, фасоли). Если принять биологическую ценность белков молока за 100, то биологическая ценность мяса и рыбы выражается числом 95, ржаного хлеба — 75, риса — 58, пшеничного хлеба — 50. Для повышения биологической ценности хлеба в него добавляют незаменимую аминокислоту лизин.

К незаменимым аминокислотам относятся лизин, метионин, триптофан, фенилаланин, лейцин, изолейцин, треонин и валин.

Для детского организма незаменимой аминокислотой является еще и гистидин, так как она в детском организме не синтезируется. В последние годы к незаменимым аминокислотам стали относить тирозин и цистин, хотя это вопрос спорный, так как имеются сведения о возможности их синтеза в организме человека.

14.2.1. Краткое сообщение о свойствах некоторых аминокислот.

Гистидин обнаружен в 1896 г., синтезирован в 1911 г. При дефиците гистидина снижается образование гемоглобина в костном мозге. Участвует гистидин и в условно-рефлекторной деятельности организма. Из гистидина в организме образуется гистамин — один из медиаторов нервной системы, передающий нервный импульс.

Тирозин впервые получен в 1848 г. Служит предшественником гормона щитовидной железы, тирамина, фенола и других соединений.

Цистин выделен впервые в 1810 г., строение установлено в 1903 г. Участвует в обмене метионина, взаимодействует в химических реакциях с содержащими серу ферментами.

Валин открыт в 1879 г., химическая формула аминокислоты расшифрована в 1906 г. При недостатке валина, как показали эксперименты на крысах, нарушается координация движений тела и повышается чувствительность кожи к многочисленным раздражителям.

Изолейцин открыт в 1890 г., дефицит аминокислоты приводит к возникновению отрицательного азотистого баланса в организме.

Лейцин известен с 1819 г., обеспечивает (вместе с другими факторами) рост организма; при дефиците аминокислоты наблюдаются нарушения в деятельности щитовидной железы и почек.

Лизин открыт в 1889 г., синтезирован в 1902 г. Дефицит лизина создает условия для развития анемии, снижения мышечной массы и отложения кальция в костях.

Метионин открыт в 1922 г., синтезирован в 1928 г. Аминокислота не только обладает липотропным действием, но и участвует в синтезе холина — липотропного вещества, защищающего печень от ожирения. Липотропные вещества играют чрезвычайно важную роль в регулировании холестерина обмена и профилактике атеросклероза. Участвует метионин в секреции адреналина надпочечникам. Выявлена связь метионина с обменом витамина В¹².

Треонин, открыт в 1935 г., необходим для физического развития организма.

Триптофан синтезирован в 1907 г. Участвует в белковом обмене, обеспечивает, в частности, азотистый баланс в организме. Необходим для синтеза гемоглобина и сывороточных белков крови.

Фенилаланин выделен в 1879 г., синтезирован в 1882 г. Аминокислота образует "скелет" тироксина — гормона щитовидной железы и гормонов надпочечников. Недостаток фенилаланина приводит к нарушению функций щитовидной и надпочечниковых желёз и серьезным гормональным нарушениям в организме.

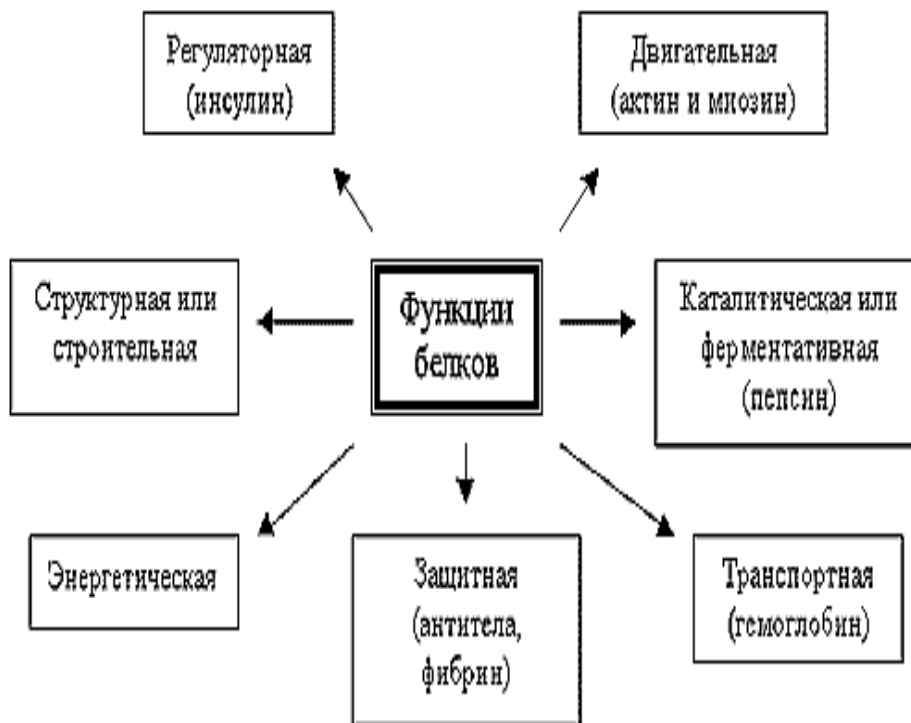
14.2.3. Классификация и функции белков

Существует несколько классификаций белков. В их основе лежат разные признаки:

- степень сложности (простые и сложные),
- форма молекул (глобулярные и фибриллярные белки),
- растворимость в отдельных растворителях (водорастворимые, растворимые в разбавленных солевых растворах – альбумины, спирторастворимые – проламины, растворимые в разбавленных щелочах и кислотах – глутелины),
- выполняемая функция (например, запасные белки, скелетные и т.р.)

Сложные белки дают при гидролизе аминокислоты и какие-либо другие вещества, например фосфорную кислоту, глюкозу, гетероциклические соединения. Из 25 различных аминокислот можно построить $2,3 \cdot 10^{18}$ изомеров белковой структуры.

Функции белков чрезвычайно многообразны. Например, гормон мозгового слоя надпочечников адреналин, поступая в кровь, повышает потребление кислорода и артериальное давление, содержание сахара в крови, стимулирует обмен веществ, а также является медиатором нервной системы у холоднокровных животных.



1. Строительный материал - в образовании оболочки и мембран клетки. Построены кровеносные сосуды, сухожилия, волосы.
2. Каталитическая роль - все клеточные катализаторы: белки.

3. Двигательная функция - сократительные белки вызывают всякой движение.

4. Транспортная функция - белок крови гемоглобин присоединяет кислород и разносит по всем тканям.

5. Защитная роль - выработка белковых тел антител для обезвреживания чужеродных веществ.

6. Энергетическая роль- 1г белка - 17,6 кДж.

7. Антибиотики.

14.2.4. Физические и химические свойства белков

Большинство белков в твёрдом состоянии сохраняют природную форму (шерсть, шёлк). Белки – амфотерные электролиты. При определённом значении рН среды число положительных и отрицательных зарядов в молекуле белка одинаково. Это одно из основных свойств белка. Белки в этой точке зрения электронейтральны, а их растворимость в воде наименьшая. Химические свойства:

1. Гидратация. Процесс гидратации означает связывание белками воды, при этом они проявляют гидрофильные свойства: набухают, их масса и объём увеличиваются. Набухание белка сопровождается его частичным растворением. Гидрофильность отдельных белков зависит от их строения. Имеющиеся в составе б и расположенные на поверхности белковой макромолекулы гидрофильные амидные (-CO-NH-, пептидная связь), аминные (NH₂) и карбоксильные (-COOH) группы притягивают к себе молекулы воды, строго ориентируя их на поверхности молекулы. Окружающая белковые глобулы гидратная (водная) оболочка препятствует агрегации и осаждению, а следовательно, способствует устойчивости растворов белка.

При ограниченном набухании концентрированные белковые растворы образуют сложные системы, называемые *студнями*. Студни не текучи, упруги, обладают пластичностью, определённой механической прочностью, способны сохранять свою форму.

Гидрофильные свойства белков, т.е. их способность набухать, образовывать студни, стабилизировать суспензии, эмульсии, пены, имеют большое значение в биологии и пищевой промышленности.

2. Денатурация белков. Для белков характерны реакции, в результате которых выпадает осадок. В одних случаях полученный осадок при избытке воды вновь растворяется. А в других – происходит необратимое свёртывание белков, т.е. денатурация – процесс утраты белком природной (нативной) конформации, сопровождающаяся обычно потерей его биологической функции. При денатурации под влиянием внешних факторов (температуры, механического воздействия, действия химических реагентов и ряда других факторов) происходит разрушение вторичной, третичной и четвертичной структур белковой макромолекулы. Первичная структура, а, следовательно, и

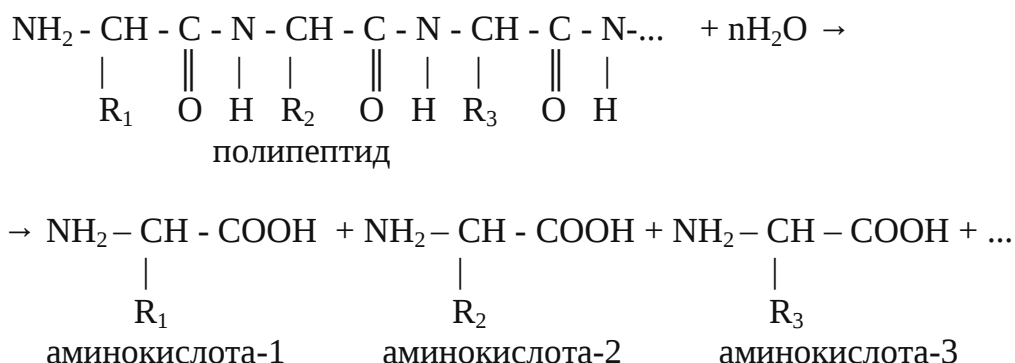
химический состав белка не меняются. Изменяются физические свойства: снижается растворимость, способность к гидратации, теряется биологическая активность. Меняется форма белковой макромолекулы, происходит укрупнение.

Денатурация может быть обратимой (так называемая, ренатурация) и необратимой. Пример необратимой денатурации при тепловом воздействии – свертывание яичного альбумина при варке яиц.

Как и аминокислоты, белки обладают амфотерным характером.

Белки с солями лёгких металлов и аммония (NaCl, ZnSO₄, MgSO₄, (NH₄)₂SO₄) образуют осадок, который можно опять растворить. Но при действии солей тяжёлых металлов (Ft, Pb, Hg), а также концентрированной азотной кислотой HNO₃ происходит необратимое свёртывание.

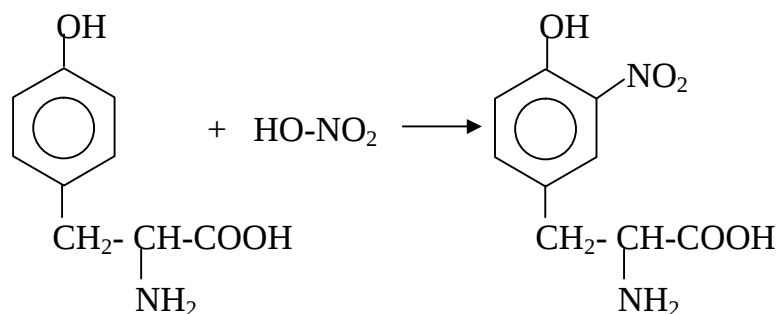
3. Гидролиз белков - разрушение первичной структуры белка под действием кислот, щелочей или ферментов при нагревании, приводящее к образованию α-аминокислот, из которых он был составлен.



4. Горение. Белки горят с образованием азота, углекислого газа и воды, а также некоторых других веществ. Горение сопровождается характерным запахом жжёных перьев.

5. Цветные реакции.

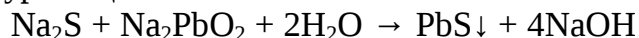
а) Ксантопротеиновая реакция – при добавлении к раствору белка концентрированной азотной кислоты и нагревании появляется жёлтое окрашивание, переходящее в присутствии щёлочи в оранжевое. Сущность реакции состоит в нитровании бензольного кольца циклических аминокислот азотной кислотой с образованием нитросоединений, выпадающих в осадок. Эта реакция доказывает, что в состав белков входят остатки ароматических аминокислот.



б) Биуретовая реакция – происходит взаимодействие слабощелочных растворов белков с раствором сульфата меди (II) CuSO_4 с образованием комплексных соединений между ионами Cu^{2+} и полипептидами. Реакция сопровождается появлением фиолетово-синей окраски. Это доказательство на пептидную связь $-\text{NH}-\text{CO}$ (биурет). (1833 г. немецкий ученый Ф. Розе).

в) Реакция Миллона. С раствором нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в азотистой кислоте HNO_2 белки дают красное окрашивание. Эта реакция связана с наличием фенольной группировки.

г) Сульфгидрильная реакция (реакция Фоля) - аминокислоты, содержащие сульфгидрильные группы $-\text{SH}$, подвергаются щелочному гидролизу с образованием сульфида натрия Na_2S . Последний, взаимодействуя с плюмбитом натрия (образуется в ходе реакции между ацетатом свинца и NaOH), образует осадок сульфида свинца PbS черного или бурого цвета.



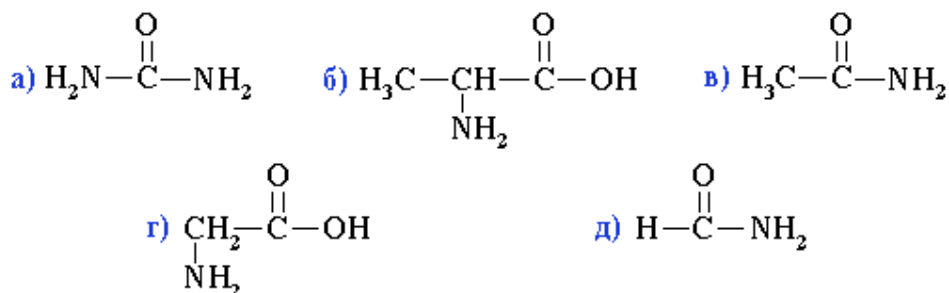
реактив Фоля (к 5% раствору ацетата свинца прибавляют равный объем 30% раствора NaOH до растворения образовавшегося осадка).

Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний:

- Какие соединения называют аминокислотами? Приведите примеры
- Какие виды изомерии характерны для аминокислот?
- Важнейшие свойства аминокислот. С помощью каких реакций можно подтвердить амфотерность аминокислот?
- Каковы способы получения аминокислот?
- Что получается при нагревании α , β , γ - аминокислот?
Напишите уравнения реакций
- Какие группы атомов и типы связей наиболее характерны для большинства белковых молекул?
- Охарактеризуйте строение белков. Какую роль играют различные виды химических связей в формировании различных структур белковых молекул?
- Охарактеризуйте строение белков. Какую роль играют различные виды химических связей в формировании различных структур белковых молекул?
- Охарактеризуйте важнейшие физические и химические свойства белков.
- Что такое денатурация? При каких условиях она происходит?
- Какие качественные реакции на белки знаете?
- Напишите структурные формулы следующих аминокислот: а) аминоксусной кислоты,
б) α -аминомасляной кислоты, в) γ -аминовалерьяновой кислоты,
г) β -аминопропионовой кислоты, д) ортоаминобензойной кислоты.
- При нагревании предельной α – аминокислоты массой 1,78 г выделился углекислый газ объёмом 0,448 л (н.у.). Какая кислота была взята для реакции? Напишите её структурную формулу.
- Напишите структурные формулы изомеров трипептида, содержащего глицин, лейцин и аланин.
- Какая масса соли образуется при взаимодействии 15 г глицина (аминоксусной кислоты) с 91 мл 10%-ного раствора едкого натра (плотность 1,1 г/см³)?
- Какую роль играют белки в жизни организмов?

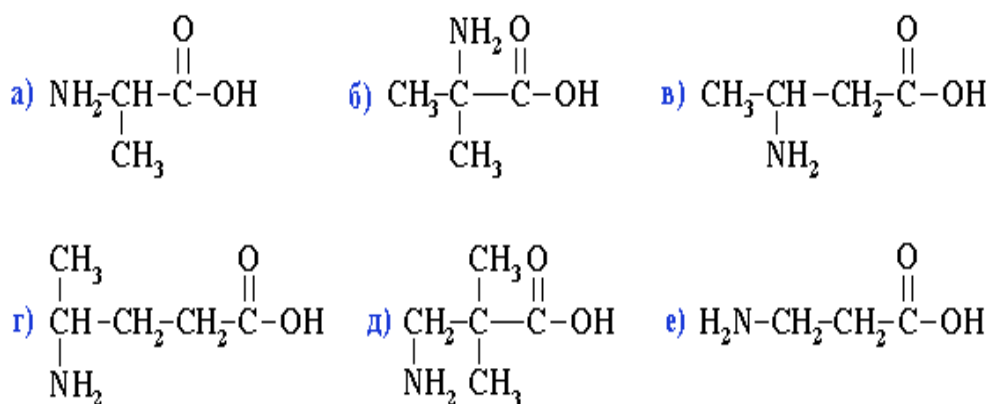
ТЕСТЫ

1. Какие из приведенных формул органических веществ относятся к аминокислотам?



А) а, в В) а, д С) б, г D) в, д

2. Укажите изомеры аминomásляной кислоты.

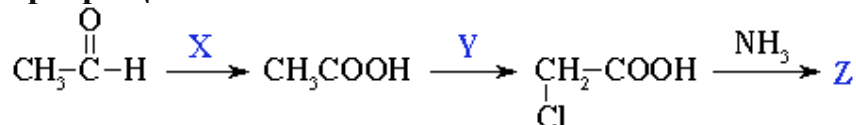


А) а, г В) б, в С) г, д D) д, е

3. Аминокислоты не могут реагировать . . .

А) с основаниями и кислотами
В) с кислотами и спиртами
С) с предельными углеводородами
D) между собой

4. В схеме превращений

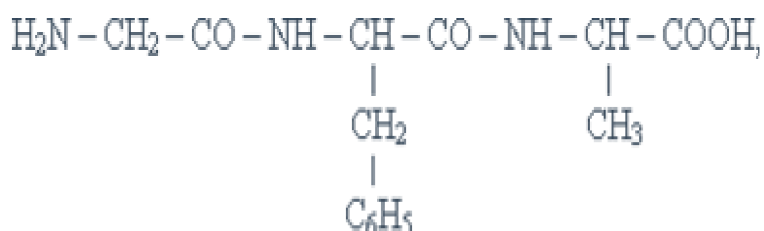


веществами X, Y и Z могут быть:

А) X - [O]; Y - Cl₂; Z - аминокетановая кислота
В) X - H₂; Y - Cl₂; Z - аминокетановая кислота
С) X - [O]; Y - HCl; Z - амид уксусной кислоты
D) X - H₂; Y - HCl; Z - амид уксусной кислоты

5. Сложный эфир образуется при взаимодействии аминокислоты . . .
 А) с гидроксидом натрия
 В) с раствором серной кислоты
 С) с аминокислотой
 Д) с этанолом
6. Сколько потребуется уксусной кислоты (по массе) для получения 139,05 г этилового эфира аминокислоты при 90% выходе?
 А) 45 г В) 90 г С) 135 г Д) 180 г
7. С какими веществами в щелочной среде проводится биуретовая реакция?
 1. полистирол 2. белки 3. этиловый спирт
 4. сульфат меди 5. гидроксид аммония 6. азотная кислота
 А) 1,3,6 В) 1,4 С) 2,5,6 Д) 2,4
8. Укажите качественную реакцию на аминокгруппу белков
 А) ксантопротеиновая
 В) обесцвечивание перманганатом калия
 С) биуретовая
 Д) реакция серебряного зеркала
9. Как называется продукт, полученный по данной реакции?
- β – аминокислотная кислота $\xrightarrow{t}$
- А) сложный эфир
 В) лактид
 С) кетон
 Д) непредельная кислота
10. Как называется продукт, полученный по данной реакции?
- α - аминокислотная кислота $\xrightarrow{t}$
- А) дикетопиперазин
 В) лактид
 С) кетон
 Д) непредельная кислота
11. Аминокислотная кислота реагирует с каждым из двух веществ:
 А) HCl, KOH
 В) NaCl, NH₃
 С) C₂H₅OH, KCl
 Д) CO₂, HNO₃

12. Какие реагенты потребуются для получения α -аминопропионовой кислоты из пропионовой?
- А) хлор и метиламин
 В) хлороводород и аммиак
 С) хлор и аммиак
 D) гидроксид натрия и хлорид аммония
13. Укажите название аминокислоты, в которой массовая доля азота равна 15,73%.
- А) ааминопропановая
 В) аминопентановая
 С) аминогексановая
 D) аминобутановая
14. Число аминокислот, получаемых при полном гидролизе соединения



- равно
- А) 5 В) 2 С) 3 D) 4
15. Мономерами белков являются:
- А) нуклеотиды
 В) углеводы
 С) глюкоза и фруктоза
 D) аминокислоты
16. Процесс разрушения структуры белка называется...
- А) гидролиз
 В) ренатурация
 С) денатурация
 D) омыления
17. Каждому уровню организации, название которого приведено в левой колонке, подберите соответствующую ему характеристику, приведенную в правой колонке.
 Ответ представьте как соответствие цифры и буквы, например:

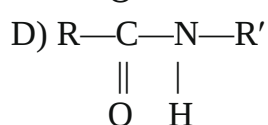
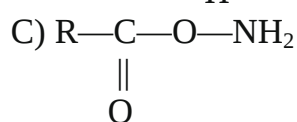
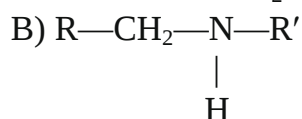
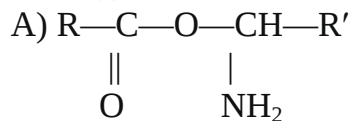
I – Б.

Структура белка	Характеристика структуры белковой молекулы
I. Первичная	A) Образуется за счет взаимодействия радикалов аминокислот при помощи дисульфидных связей, а также ковалентных и водородных связей, имеет форму шарика (глобулы)
II. Вторичная	B) Образуется за счёт прочных пептидных связей между аминокислотами, имеет вид цепи, обладает линейной конфигурацией
III. Третичная	C) Образует агрегаты молекул за счет объединения нескольких молекул белка с помощью водородных, ионных, гидрофобных связей. В эту структуру белка могут быть включены и небелковые компоненты
IV. Четвертичная	D) Возникает при укладке белковой молекулы в пространстве за счет образования водородных связей между близко расположенными аминокислотными остатками. Имеет вид спирали

18. С какими веществами в щелочной среде проводится биуретовая реакция?
1. полистирол 2. белки 3. этиловый спирт
 4. сульфат меди 5. гидроксид аммония 6. азотная кислота
 A) 1,3,6 B) 1,4 C) 2,5,6 D) 2,4
19. Укажите качественную реакцию на аминокгруппу белков
- A) ксантопротеиновая
 B) обесцвечивание перманганатом калия
 C) биуретовая
 D) реакция серебряного зеркала
20. Какую функцию белки не выполняют в клетке?
- A) информационную
 B) растворителя
 C) каталитическую
 D) запасющую
21. В полимерной цепи белков соседние остатки аминокислот связаны друг с другом связью:

- A) водородной
- B) амидной
- C) пептидной
- D) дисульфидной

22. Пептидная связь есть в веществе:



23. Витки спирали вторичной структуры белка скреплены главным образом за счёт связей:

- | | |
|---------------|------------------|
| A) ионных | B) ковалентных |
| C) водородных | D) металлических |

24. Спиралевидное состояние пептидной цепи является структурой белка:

- A) первичной B) вторичной C) третичной D) четвертичной

25. Белки приобретают жёлтую окраску под действием

- | | |
|------------------------------------|--|
| A) HNO_3 (конц.) | B) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| C) H_2SO_4 (конц.) | D) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ |

ГЛОССАРИЙ

- Алициклические (или алифатические соединения, или соединения «жирного» ряда)** - это вещества, молекулы которых содержат прямую или разветвлённую, но незамкнутую (открытую) цепь углеродных атомов.
- Алкадиены (диеновые углеводороды, или диолефины)** - углеводороды, в молекулах которых содержатся две двойные связи.
- Альдегиды** – органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы (карбонильный углерод) связан с атомом водорода.
- Аминокислоты** - органические соединения, содержащие одновременно amino – и карбоксильную группу.
- Амины** - органические соединения, производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы:
- Ароматические углеводороды** – органические соединения, в молекуле которых содержится особая группировка из шести атомов углерода.
- Аспирин** - или ацетилсалициловая кислота (сложный эфир салициловой и уксусной кислот)
- Белки** - природные высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков 20 аминокислот, которые соединены пептидными связями в длинные цепи.
- Бензойная кислота** – ароматическая кислота. Формула C_6H_5COOH
- Витамины** - органические вещества, образующиеся в животном организме или поступающие с пищей в очень незначительных количествах, но абсолютно необходимые для нормального обмена веществ и жизнедеятельности.
- Галловая кислота** - тригидроксibenзойная кислота, содержащаяся в чае, дубовой коре, дубильных экстрактах. Применяется для получения пирогаллола, красителей и лекарственных веществ.
- Гидрирование** – процесс присоединения водорода к непредельным соединениям
- Гетероциклические вещества** – вещества, молекулы которых содержат замкнутые кольца.
- Гликолиз** - процесс расщепления углеводов (глюкозы) в отсутствие кислорода под действием ферментов.
- Гомологи** – соединения, сходные по строению и химическим свойствам, состав которых отличается друг от друга на одну или несколько групп CH_2 (гомологическая разность)
- Жиры** – сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина с высшими карбоновыми кислотами
- Изомерия** — явление существования веществ с одинаковым

- молекулярным составом, но обладающих различными свойствами.
- Изомеры** – вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами
- Капрон** – полиамидное волокно, получаемое из поликапроамида, образующегося при полимеризации капролактами
- Карбоновые кислоты** – производные углеводородов, в молекуле которых содержится одна или несколько карбоксильных групп ($-\text{COOH}$)
- Карбоциклические органические соединения** — соединения, которые содержат циклы, состоящие из атомов углерода
- Катализаторы** – вещества, ускоряющие химическую реакцию, но сами при этом не расходующиеся
- Качественный состав органического вещества** - характеризуется наличием тех или иных элементов, входящих в состав его молекулы.
- Кетоны** - органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами
- Количественный состав органического вещества** - характеризуется процентным содержанием отдельных элементов, входящих в состав его молекулы
- Креатин** - азотсодержащая органическая кислота, входит в состав фосфокреатина (запасного энергетического вещества в клетках мышц и мозга)
- Лавсан** – синтетическое волокно, получаемое из полиэтилентерефталата
- Лигнин** - органическое полимерное соединение, содержащееся в клеточных оболочках сосудистых растений
- Насыщенные (предельные углеводороды или алканы)** - углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода
- Ненасыщенные, или непредельные углеводороды** - углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные между собой двойной или тройной связями.
- Номенклатура** - система наименований органических соединений, которая служит для того, чтобы по названию органического соединения можно было легко написать структурную формулу и, наоборот, по структурной формуле назвать словами
- Оксикислоты** - органические карбоновые кислоты, содержащие, кроме карбоксильных групп, одну или несколько гидроксогрупп.
- Органические вещества** - химические соединения, в состав которых входит углерод
- Органическая химия** - раздел химической науки, изучающий органические вещества, их строение и закономерности протекания

реакций с участием органических соединений.

Пептиды - органические вещества, состоящие из остатков аминокислот, соединенных пептидной связью

Полимеры - высокомолекулярные продукты полимеризации

Правило Зайцева - дегидратации спиртов, в результате чего атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного (с меньшим числом атомов водорода) атома углерода, т.е. образуется алкен с наибольшим числом алкильных заместителей при двойной связи

Правило Марковникова – при присоединении к непредельным соединениям веществ, содержащих водород, последний присоединяется в наиболее гидрогенизированному (т.е. связанному с наибольшим числом атомов водорода) углеродному атому по месту разрыва двойной связи.

Природные смолы - вырабатываемые некоторыми растениями сложные по химическому составу вещества, которые затвердевают на воздухе, растворяются в органических растворителях и нерастворимы в воде

Полимеризация - это процесс последовательного соединения молекул (мономеров) в более крупные (полимеры)

Реакция биуретовая – качественная реакция на пептидную связь в белках, получается фиолетовое окрашивание при действии на белки солей меди (II) в щелочном растворе.

Реакция Вагнера – реакция образования двухатомных спиртов (гликолей) путём окисления непредельных углеводородов этиленового ряда

Реакция Вюрца - реакция получения предельных углеводородов в результате взаимодействия галогидпроизводных предельных углеводородом с металлическим натрием.

Реакция Зинина - реакция получения анилина путём восстановления нитробензола

Реакция Коновалова - реакция нитрования предельных углеводородов и их производных при действии на них разбавленной азотной кислотой при температуре и небольшом давлении

Реакция ксантопротеиновая – качественная реакция на белки, появляется желтое окрашивание при действии концентрированной азотной кислоты на белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина).

Реакция Кучерова – реакция получения уксусного альдегида и кетонов путём присоединения воды в присутствии катализатора солей ртути (II) к ацетилену и его гомологам.

Реакция Фриделя – Крафтса - реакция получения гомологов бензола путём взаимодействия бензола с галогидным алкилом или непредельным углеводородом в присутствии катализатора – безводного хлорида алюминия

Реакция этерификации – реакция получения сложных эфиров при взаимодействии спиртов с карбоновыми кислотами в присутствии концентрированной серной кислоты

Реакция серебряного зеркала – окисление альдегидов аммиачным раствором гидрата окиси серебра

Реакция Фиттига – реакция получения гомологов бензола при действии металлического натрия на смесь галоидного производного ароматического ряда с галоидным алкилом.

Сложные эфиры – органические соединения, полученные в результате реакции взаимодействия спиртов с карбоновыми кислотами в присутствии концентрированной серной кислоты (реакции этерификации)

Спирты - органические вещества, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксогрупп –ОН, связанных с углеводородным радикалом.

Степень полимеризации - число элементарных звеньев, повторяющиеся в макромолекуле

Тартраты - соли винной кислоты

Углеводороды - органические соединения, молекулы которых состоят из углерода и водорода.

Углеводородный радикал – часть молекулы углеводорода, обладающая определённым числом свободных единиц валентности

Углеводы - органические соединения, в состав которых входят углерод, кислород и водород. Углеводы подразделяются на моносахариды, дисахариды и полисахариды

Углеродный скелет (углеродная цепь) – последовательность химически связанных между собой атомов углерода

Фенолы – производные ароматических углеводородов, в молекуле которых имеются гидроксогруппы, связанные с ароматическим кольцом.

Функциональная группа - атом или группа атомов, определяющие принадлежность соединения к определенному классу и обуславливающих характерные его химические свойства

Химическое соединение - индивидуальное вещество, в котором атомы одного или различных элементов соединены между собой химической связью

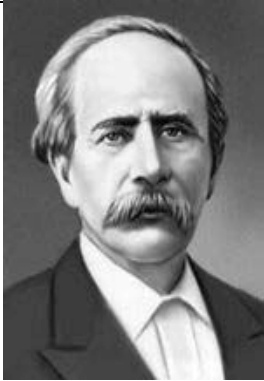
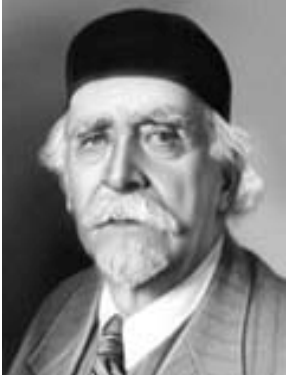
Химическое строение – определенный порядок в чередовании атомов в молекуле, во взаимодействии и взаимном влиянии атомов друг на друга, как соседних, так и через другие атомы

Химия – это наука о веществах, их строении, свойствах и взаимопревращениях

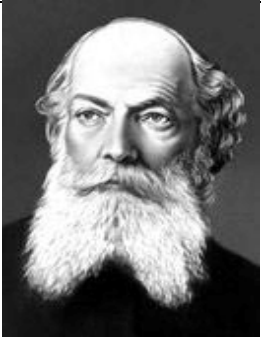
Циклические соединения - соединения с замкнутой углеродной цепью

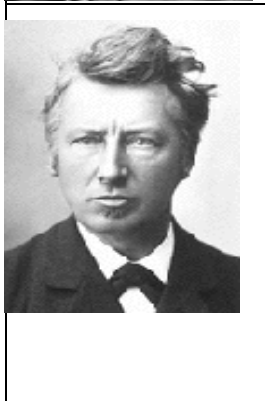
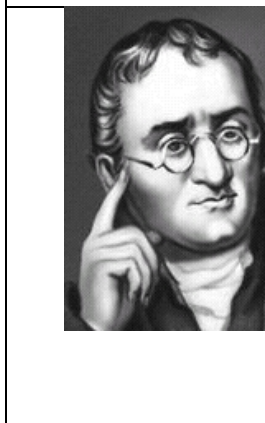
Великие химики мира

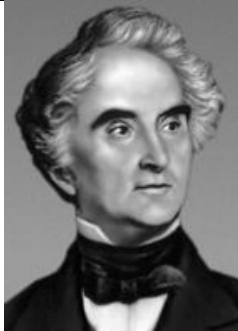
	МЕНДЕЛЕЕВ Дмитрий Иванович (1834-1907) – русский учёный – энциклопедист, академик; автор фундаментального труда «Основы химии» (1868), открыл (1869) периодический закон и разработал периодическую систему химических элементов; предсказал 91870) существование и свойства нескольких не открытых ещё химических элементов; нашёл (1874) общее уравнение состояния идеального газа, обобщив уравнение Клайперона (уравнение Менделеева-Клайперона); выдвинул (1888) идею о подземной газификации углей; разработал (1891-1892) технологию изготовления нового типа бездымного пороха; имя Менделеева носит химический элемент №101.
	ЛОМОНОСОВ Михаил Васильевич (1711-1765) – русский учёный-энциклопедист; открыл (1748) закон сохранения массы веществ при химической реакции; выдвинул (1744-1748) кинетическую теорию теплоты; создатель многих химических производств в России; автор труда «Первые основания металлургии, или рудных дел» (1763); по его инициативе созданы Московский Университет (1755) и Химическая Лаборатория Петербургской Академии Наук (1748)
	БУТЛЕРОВ Александр Михайлович (1828-1886) – русский химик, академик Петербургской академии наук (с 1874 г.); создатель теории химического строения веществ (1861); осуществил (1861) первый полный синтез сахаристого вещества; предсказал и объяснил (1864) изомерию многих органических соединений, осуществил полимеризацию этиленовых углеводородов, заложил (1862) основы учения о таутомерии; написал «Введение к полному изучению органической химии» (1864) – первое в истории науки руководство, основанное на теории химического строения.

	БЕРТЛО Пьер Эжен Марселен (1827-1907) – французский химик и государственный деятель, академик, синтезировал (1862) из воды и оксида углерода (II) муравьиную кислоту, жироподобное вещество (1854), гидратацией этилена в присутствии серной кислоты получил (1854) этиловый спирт, получавшийся до этого только брожением углеводов; на основании ацетилена синтезировал (1866) ряд ароматических углеводородов; изобрёл (1881) калориметрическую бомбу; ввёл понятия об экзотермических и эндотермических процессах.
	БЕРЦЕЛИУС Йенс Якоб (1799-1848) - шведский химик, президент Королевской шведской академии наук. Экспериментально проверил и доказал достоверность законов постоянства состава и кратных отношений применительно к неорганическим оксидам и органическим соединениям. Ввёл (1814) современное обозначение химических элементов и первые формулы химических соединений, открыл церий (1803), селен (1817), торий (1828); предложил термин «катализ»; развил предложения об изомерии и полимерии; автор первого учебника по органической химии (1827).
	ЗЕЛИНСКИЙ Николай Дмитриевич (1861-1953) русский химик-органик, академик; открыл явление дегидрогенизационного катализа (1910) и необратимого катализа (1911); осуществил (1931-1937) процессы каталитической и пирогенетической ароматизации нейтей; совместно с инженером А. Кумантом разработал (1916) конструкцию первого противогАЗа; создал крупную школу химиков- органиков; имя Д.Зелинского присвоено (1953) Институту органической химии АН СССР.
	КОЛЬБЕ Адольф Вильгельм Герман (27.IX.1818 – 25.XI.1884) - немецкий химик-органик. Совместно с Э. Франклендом получил (1847) пропионовую кислоту омылением этилцианида, открыв таким образом общий метод получения карбоновых кислот из спиртов через нитрилы. Открыл (1849) электрохимический метод получения насыщенных углеводородов электролизом водных растворов щелочных солей карбоновых кислот

	(реакция Кольбе). Синтезировал ряд карбоновых кислот, получил нитроэтан. Наряду с Ф.А. Кекуле высказал предположение о четырехвалентности углерода. Предсказал (1857) существование вторичных и третичных спиртов.
	ВАГНЕР Егор Егорович (1849 – 1903) – русский химик-органик; совместно с А.М. Зайцевым открыл (1875) реакцию получения вторичных и третичных спиртов действием на карбонильные соединения цинка и алкилгалогенидов; открыл (1888) реакцию окисления органических соединений, содержащих этиленовую связь, действием на эти соединения 1%-ного раствора перманганата калия в щелочной среде (реакция Вагнера)
	ВЁЛЛЕР Фридрих (1800 – 1882) – немецкий химик, академик; открыл циановую кислоту, осуществил (1828) первый синтез мочевины при упаривании раствора цианата аммония, что считается первым синтезом природного органического вещества из неорганических; получил алюминий (1827), бериллий и иттрий (1828) нагреванием их хлоридов с калием, карбид кальция и ацетилен
	ЗИНИН Николай Николаевич (1812 - 1880) - русский химик-органик, академик; открыл (1842) реакцию восстановления ароматических нитросоединений, послужившую основой отрасли химической промышленности – анилиноокрасочной, получил анилин; доказал, что амины – основания, способные образовывать соли с различными кислотами. Синтезировал и изучал многие другие органические соединения.

	КОНОВАЛОВ Михаил Иванович (1858-1906) - русский химик-органик; открыл (1888) нитрующее действие слабого раствора азотной кислоты на предельные углеводороды (реакция Коновалова); разработал (1889) методы выделения и очистки нафтенов.
	КУЧЕРОВ Михаил Григорьевич (1850 - 1911) - русский химик- органик; открыл (1881) реакцию каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов с образованием карбонилсодержащих соединений. В частности, превращение ацетилена в уксусный альдегид в присутствии солей ртути (реакция Кучерова)
	ЛЕБЕДЕВ Сергей Васильевич (1874-1934) – русский химик, академик; Основные научные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрогенизации непредельных углеводородов, впервые получил (1910) образец синтетического бутадиенового каучука; получил (1828) синтетический каучук полимеризацией бутадиена-1,3 под действием металлического натрия; благодаря Лебедеву с 1932 г. начала создаваться промышленность синтетического каучука.
	КЕКУЛЕ Фридрих Август (1829-1896) – немецкий химик-органик. Высказал мысль о валентности как о целом числе единиц сродства, которым обладает атом (1857). Углерод считал четырёхвалентным элементом (одновременно с А.Кольбе) Предложил (1865) циклическую структурную формулу бензола, распространив тем самым теорию химического строения А.М. Бутлерова на ароматические соединения.

	МАРКОВНИКОВ Владимир Васильевич (1837 – 1904) – русский химик-органик; широко развил идеи своего учителя А.М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах; исследовал состав нефти, открыл (1883) новый класс органических соединений – циклопарафины (нафтенy); сформулировал (1869) правила о направлении реакции замещения, отщепления, присоединения по двойной связи и изомеризации в зависимости от химического строения (правила Марковникова).
	БОРОДИН Александр Порфирьевич (1833 -1887) - русский химик-органик и композитор; разработал способы получения бромзамещённых жирных кислот (1861) и фторангидридов органических кислот (1862); открыл (1872, одновременно с Ш.А. Вюрцем) новый тип реакций – альдольная конденсация.
	ВАНТ – ГОФФ Якоб Хендрик (1852 -1911) – голландский химик, лауреат Нобелевской премии (1901), один из основателей физической химии и стереохимии; независимо от Ж. Ле Беля сформулировал (1874) основные положения теории пространственного расположения атомов в молекулах органических соединений, лежащей в основе современной стереохимии; вывел закон осмотического давления; установил правило о зависимости скорости химической реакции от температуры (правило Вант-Гоффа)
	ДАЛЬТОН Джон (1766-1844) Был простым учителем математики и физики в школе и колледже. Дальтон открыл газовые законы физики, а в химии - закон кратных отношений, составил самую первую таблицу относительных атомных масс и создал первую систему химических знаков для простых и сложных веществ, для того времени весьма прогрессивную.

	ДАНИЛЕВСКИЙ Александр Яковлевич (1838-1923) – русский биохимик, один из основателей биохимии; предложил (1888) теорию о строении белковой молекулы; изучал белки мышц, печени, почек; впервые разделил амилазу и трипсин поджелудочной железы.
	ЛИБИХ Иоганн Юстус фон (1803 г. – 1873) – немецкий химик, академик; открыл (1831) хлороформ, уксусный альдегид (1835), предложив впервые термин «альдегид»; создал теорию многоосновных карбоновых кислот, предложил (1840) теорию минерального питания растений.
	МЕНШУТКИН Николай Александрович (1842-1907) – русский химик; особый интерес представляют его работы в области этерификации спиртов и омыления эфиров; первым изучил влияние строения органических соединений на скорости их реакций; его работы способствовали развитию кинетики органических реакций.
	НОБЕЛЬ Альфред Бернхард (1833-1896) – шведский инженер-химик, изобретатель, промышленник; академик; изобрёл (1867) динамит; создал (1873) и наладил производство «взрывающегося желатина» (раствор пироксилина в нитроглицерине); разработал (1887) состав бездымного пороха (смесь нитроглицерина, пироксилина и камфары); завещал около 33 млн. шведских крон на создание фонда международных премий за работы в области физики, химии, физиологии и медицины, литературы, за деятельность по укреплению мира (Нобелевские премии); в Стокгольме существует Нобелевский институт.



ФАВОРСКИЙ Алексей Евграфович (1860– 1945) – русский химик-органик, академик; один из основателей химии ацетиленовых соединений; открыл (1887) изомеризацию ацетиленовых углеводов под влиянием спиртового раствора щелочей; открыл (1905) реакцию получения третичных ацетиленовых спиртов конденсацией ацетиленовых углеводов с карбонильными соединениями в присутствии безводного порошкообразного гидроксида калия (реакция Фаворского); разработал (1906) способ синтеза диоксана и установил его природу; создатель научной школы химиков-органиков.



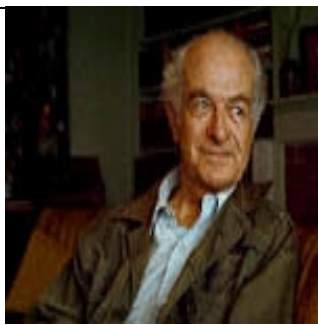
ФИШЕР Эмиль Герман (1852 -1919) – немецкий химик-органик, академик; лауреат Нобелевской премии (1902), предложил (1890) для углеводов простую номенклатуру, используемую до сих пор, разработал их рациональные формулы и классификацию; создал (1901) метод анализа и разделения аминокислот; положил начало (1902) синтезам полипептидов и получил (1902) первый чистый дипептид.



ШЕЕЛЕ Карл Вильгельм (1742-1786) – шведский химик, академик; прекрасный экспериментатор; открыл шесть химических элементов, среди них хлор, молибден, вольфрам, марганец; выделил и описал (1769-1782) свыше половины известных в 18 веке органических соединений, в том числе виннокаменную (1769), молочную (1780), бензойную кислоты, сложные этиловые эфиры уксусной, бензойной и других кислот; выделил (1782) синильную кислоту из жёлтой кровяной соли; описал (1782) способы получения эфиров и дал определение термина «эфир»; открыл (1779) в продуктах гидролиза оливкового масла глицерин.



ЗАЙЦЕВ Александр Михайлович (2.VII.1841 - 1.IX.1910) - русский химик-органик, чл.-кор. Петербургской Академии Наук (с 1885 г.). Ученик А.М.Бутлерова. Родился в Казани. С 1865 г. работал в Казанском университете, с 1871 г. - профессор. Президент Русского физико-химического общества (1905, 1908, 1910 гг.). Разработал цинкорганические методы синтеза различных классов спиртов ("зайцевские спирты"), подтвердив предсказания теории Бутлерова о существовании таких спиртов и заложив основы одного из универсальных направлений органического синтеза

	вообще. Установил правило, согласно которому отщепление галогеноводородов от алкилгалогенидов или воды от спиртов происходит таким образом, что вместе с галогеном или гидроксилом уходит водород от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода (правило Зайцева).
	ШЕВРЁЛЬ Мишель Эжен (1786 –1889) - французский химик-органик, академик; совместно с А.Браконно установил (1817), что большинства жиров состоит из стеарина и олеина; выделил стеариновую, олеинов и пальмитиновую кислоты; совместно с Ж.ГейЛюссаком взял (1825) патент на производство стеариновых свечей, которые положили начало новой эре в истории освещения; повторно открыл (1813) и назвал глицерином «сладкое начало всех жиров», открытое К.Шееле.
	ПОЛИНГ Лайнус Карл (1901-1994) – американский физик и химик, академик, лауреат Нобелевской премии (1954), Нобелевской премии мира (1962); количественно определил (1932) понятие и предложил шкалу электроотрицательности; предсказал (1933) возможность получения химических соединений ксенона, разработал (1931-1934) квантово-механический метод изучения и описания структуры молекул – метод валентных связей.

ВКЛАД В ХИМИЧЕСКУЮ НАУКУ УЧЕНЫХ – ХИМИКОВ УЗБЕКИСТАНА

Наряду с учеными-химиками мира узбекские ученые-химики также продолжают вносить свой вклад в развитие химической науки и промышленности.

В Узбекистане проводятся научные исследования по различным направлениям химии в Институте общей и неорганической химии, Институте химии и физики полимеров, Институте биорганической химии, Институте химии растительных веществ, Академии Наук РУз, а также на химических факультетах и кафедрах вузов.

Важное значение в развитии и прославлении на весь мир химической науки и промышленности Узбекистана имеют результаты научных исследований, проводимых сегодня такими известными узбекскими учеными-химиками, как Ахмедов К.С., Парпиев Н.А., Юнусов С.Ю., Юнусов Л.Ю., Султанов А.С., Усманов Х.У., Салихов Ш.И., Юсупбеков Н.Р., Аскарлов М.А., Нигматов С.Н., Абдувахобов А.А., Салимов З.С., Рашидова С.Р., Исмаилов И.И., Собиров З.С., Абидова М.Ф., Миркамилов Т.М., Беглов Б.М., Искандаров СИ., Рустамов Х.Р., Ташпулатов Ю.Т, Талипов Ш.Т., Асланов Х.А., Абдурасулова Р.А., Махсумов А.Г., Шахидоятов Х.М., Тилляев К.С, Тураев А.С., Мусаев У.Н., Юсупов Д.Ю., Турапжанов СМ., Махкамов Х.М., Азизов У.М., Ирисметов М.П., Сырлибаев Т.С., Юльчибаев А.А., Муфтахов А.Г., Ахмеров К.А., Хакимов Г.Н. и др.



САДЫКОВ А.С. (1913 -1987) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор. Автор свыше 600 научных статей, более 100 изобретений. Подготовил 10 докторов, 80 кандидатов наук. В 1985 г. награжден золотой медалью им. Д.И. Менделеева за работы, посвященные результатам комплексного химического исследования веществ, выделенных из хлопчатника. Был удостоен звания Героя труда. Заложил основы Института биорганической химии АН РУз. Он вошел в книгу о мировых ученых-химиках как известный узбекский ученый.

	АСКАРОВ М.А. (род. 1931) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор. Автор свыше 500 научных статей, более 10 монографий и учебников. Под его руководством подготовлено 14 докторов и 90 кандидатов наук. Проводил крупные научные исследования в области природных и искусственных полимеров. Один из основоположников химии полимеров в Узбекистане.
	ЮНУСОВ С.Ю. (1909—1991) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор. Автор свыше 600 научных статей, более 100 изобретений и 10 монографий. В 1969 г. был удостоен звания Героя труда. Награжден золотой медалью им. Д.И. Менделеева. Заложил основы Института химии растительных веществ АН РУз, создал школу химии растительных веществ. Основные научные труды принадлежат к области алкалоидной химии. Он установил более 2000 алкалоидов в более чем 3600 растениях, встречающихся в Узбекистане.
	ПАРПИЕВ Н.А. (род. 1931) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Узбекистана. Автор свыше 500 статей, 7 монографий, 3 учебников, обладатель 22 авторских свидетельств. Под его руководством подготовлено 11 докторов и 32 кандидата наук. Научные труды посвящены стереохимии координационных соединений и их строению. Разработал термический способ получения молибдена высокой чистоты и метод определения молибдена, рения, вольфрама и ртути.
	САЛИХОВ Ш.И. (род. 1944) — академик АН РУз, доктор биологических наук, профессор. Автор свыше 275 научных статей и монографий, более 40 патентов. Под его руководством подготовлено 5 докторов и 25 кандидатов наук. Создал школу по изучению влияния белков и их химического строения на организм. Около 10 препаратов ученого, таких, как «Лагоден», «Тимоптин», «Газо-лидон», внедрены в медицинскую практику. Созданные под его руководством феромонные ловушки используются в течение нескольких лет для защиты хлопчатника от вредителей.

  	АБДУВАХАБОВ А.А. (род. 1941) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор. Автор свыше 400 научных статей, более 20 изобретений и 5 монографий. Под его руководством подготовлено 4 доктора и 27 кандидатов наук. Имеет научные труды в области химии элементоорганических соединений, проблем тонкого органического синтеза, определения химической сущности механизма влияния низкомолекулярных биорегуляторов, пространственной химии. Разработал и внедрил в сельское хозяйство методы синтеза феромонов. МИРКАМИЛОВ Т.М. (род. 1939) — академик АН РУз, академик АН Международной высшей школы, доктор технических наук, профессор. Автор свыше 450 научных статей, более 40 изобретений, 4 монографий и 5 учебников. Научные труды посвящены проблемам химической технологии полимерных веществ и синтеза пластмасс, искусственных волокон, а также физиологически активных полимеров. ТАШПУЛАТОВ Ю.Т. (1932 - 2008) — академик АН РУз, доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Узбекистана. Автор свыше 410 научных статей, 35 патентов и изобретений, 3 монографий, 2 учебников, 15 учебных пособий. Под его руководством подготовлено 8 докторов и более 30 кандидатов наук. Его препарат К-1 широко используется на заводах химических волокон и текстильных предприятиях в качестве вещества, уменьшающего трение химических волокон о металлическую поверхность в процессе их получения. Известен как ученый, создавший научную школу в области хлопковой целлюлозы.
	ЮСУПБЕКОВ Н.Р. (род. 1940) — академик АН РУз, доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Узбекистана, лауреат Государственной премии им. Беруни. Автор свыше 300 научных статей, более 30 изобретений и нескольких монографий. Под его руководством подготовлено 14 докторов и 70 кандидатов наук. Научные труды относятся к области химической кибернетики. Он создал научную школу по исследованиям автоматизации производственных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф.Травень. Органическая химия. М., Изд. «ИКЦ Академкнига», т.1, 2006, 728 с., т.2, 582 с.
2. А.И. Артеменко. Органическая химия, М., «Высшая школа», 2003, 605 с.
3. Химическая энциклопедия
4. Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии.- Л.:Химия, 1991
5. Петров А.А.,Бальян Х.Т.,Трощенко А.Т. Органическая химия.- М.:Высш.школа, 1981.
6. Гарибян И.И. Задачи и упражнения по органической химии, 2010, 76 с.
7. [http: // www. chem. net. ru](http://www.chem.net.ru)

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие.....	3
Введение.....	4
Раздел 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Глава 1. Общие положения	
1.1. Предмет и пути развития органической химии.....	6
1.2. Классификация органических соединений.....	10
1.3. Изомерия органических соединений.....	14
1.4. Взаимное влияние атомов друг на друга.....	17
1.3. Классификация органических реакций.....	18
Вопросы для самоконтроля знаний.....	22
Раздел 2. УГЛЕВОДОРОДЫ	
Глава 2. Введение	23
2.1. Многообразие углеводородов.....	23
2.2. Классификация углеводородов.....	23
Глава 3. Предельные углеводороды	
3.1. Общие положения. Строение атома углерода.....	26
3.2. Гомологический ряд алканов.....	27
3.3. Изомерия и номенклатура	30
3.4. Способы получения.....	34
3.5. Свойства предельных углеводородов.....	37
3.6. Применение.....	43
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	44
Тесты к 3 главе.....	45
Примеры решения задач.....	47
Глава 4. Циклоалканы	
4.1. Номенклатура и изомерия.....	51
4.2. Способы получения.....	53
4.3. Физические свойства.....	54
4.4. Химические свойства.....	55
4.5. Применение.....	57
Вопросы для самоконтроля знаний.....	58
Тесты к 4 главе.....	59
Глава 5. Непредельные углеводороды (алкены, алкадиены, алкины)	
5.1. Алкены.....	61
5.1.1. Номенклатура и изомерия.....	62
5.1.2. Способы получения.....	65
5.1.3. Физические и химические свойства.....	68
5.1.4. Применение.....	76
Вопросы для самоконтроля знаний.....	77

Тесты	78
Примеры решения задач.....	81
5.2. Алкадиены (диолефины).....	82
5.2.1. Строение и классификация	82
5.2.2. Изомерия сопряжённых диенов.....	84
5.2.3. Способы получения.....	85
5.2.4. Физические и химические свойства.....	86
5.2.5. Каучуки и резины (эластомеры).....	87
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	91
Тесты	92
5.3. Алкины.....	94
5.3.1. Гомологический ряд и строение алкинов.....	94
5.3.2. Номенклатура и изомерия	95
5.3.3. Способы получения.....	96
5.3.4. Физические свойства.....	97
5.3.5. Химические свойства.....	98
5.3.6. Отдельные представители.....	102
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	103
Тесты.....	104
Примеры решения задач.....	107
Глава 6. Ароматические углеводороды	
6.1. Основные понятия.....	109
6.2. Строение бензола.....	110
6.3. Изомерия и номенклатура.....	111
6.4. Способы получения.....	113
6.5. Физические и химические свойства.....	115
6.6. Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце	122
6.7. Применение.....	125
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	127
Тесты	128
Примеры решения задач.....	130
РАЗДЕЛ 3. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ	
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	
Глава 7. Гидроксисоединения	
7.1. Спирты, их классификация.....	133
7.1.1. Номенклатура и изомерия предельных одноатомных спиртов.....	135
7.1.2. Физические свойства.....	136
7.1.3. Способы получения.....	138
7.1.4. Специфические способы получения.....	139
7.1.5. Химические свойства.....	139
7.1.6. Применение одноатомных спиртов.....	143
7.2. Многоатомные спирты.....	143

7.2.1. Получение двухатомных спиртов.....	144
7.2.2. Отдельные представители.....	145
7.2.3. Получение. Изомерия и номенклатура.....	146
7.2.4. Физические и химические свойства.....	146
7.2.5. Применение.....	148
7.3. Фенолы и ароматические спирты.....	149
7.3.1. Изомерия и номенклатура.....	149
7.3.2. Способы получения.....	150
7.3.3. Физические и химические свойства.....	151
7.3.4. Отдельные представители.....	155
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	157
Тесты.....	158
Примеры решения задач.....	160
Глава 8. Карбонильные соединения	
8.1. Альдегиды и кетоны. Гомологический ряд.....	163
8.1.1. Изомерия и номенклатура альдегидов и кетонов.....	165
8.1.2. Способы получения.....	167
8.1.3. Физические и химические свойства.....	169
8.1.4. Отдельные представители.....	175
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	176
Тесты.....	177
Примеры решения задач.....	179
Глава 9. Карбоновые кислоты	
9.1. Классификация карбоновых кислот.....	182
9.2. Одноосновные карбоновые кислоты.....	183
9.2.1. Изомерия и номенклатура.....	183
9.2.2. Физические свойства.....	184
9.2.3.. Способы получения.....	184
9.2.4.. Химические свойства.....	188
9.2.5.. Отдельные представители.....	192
9.3. Двухосновные предельные карбоновые кислоты.....	193
9.4. Ароматические карбоновые кислоты.....	197
9.5. Непредельные карбоновые кислоты.....	199
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	202
Тесты	203
Примеры решения задач.....	206
Глава 10. Сложные эфиры. Жиры и мыла	
10.1. Сложные эфиры. Номенклатура и изомерия.....	209
10.1.1. Физические свойства.....	210
10.1.2. Химические свойства.....	211
10.1.3. Важнейшие представители.....	212
10.2. Жиры.....	212
10..2.1. Физические свойства.....	214

10.2.2. Химические свойства.....	214
10.2.3. Применение.....	215
10.3. Мыла и моющие средства.....	215
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	217
Тесты	218
Примеры решения задач.....	220
Глава 11. Азотсодержащие органические соединения	
11.1. Аминосоединения. Классификация. Изомерия и номенклатура.....	222
11.1.1. Предельные алифатические амины. Номенклатура и изомерия.....	223
11.1.2. Способы получения.....	223
11.1.3. Физические свойства.....	224
11.1.4. Химические свойства.....	225
11.1.5. Применение.....	225
11.2. Ароматические амины.....	227
11.2.1. Способы получения.....	228
11.2.3. Физические и химические свойства.....	228
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	231
Тесты	232
Примеры решения задач.....	234
Глава 12. Оксикислоты	
12.1. Оксикислоты. Изомерия и номенклатура.....	235
12.2. Получение.....	237
12.3. Физические и химические свойства.....	238
12.4. Специфические свойства.....	238
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	241
Тесты	242
Глава 13. Углеводы	244
13.1. Моносахариды.....	245
13.1.1. Получение.....	247
13.1.2. Химические свойства.....	248
13.2. Дисахариды.....	253
13.3. Полисахариды.....	255
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	261
Тесты	262
Примеры решения задач.....	265
Глава 14. Аминокислоты. Белки	
14.1. Классификация аминокислот.....	269
14.1.1. Изомерия и номенклатура	270
14.1.2. Получение.....	272
14.1.3. Физические свойства.....	273
14.1.4. Химические свойства.....	274

14.1.5. Применение.....	277
14.2. Белки.....	278
14.2.1. Состав и строение белков.....	279
14.2.2. Краткое сообщение о свойства некоторых аминокислот.....	281
14.2.3. Классификация и функции белков.....	282
14.2.3. Физические и химические свойства.....	283
Вопросы и упражнения для самоконтроля знаний.....	286
Тесты.....	287
ГЛОССАРИЙ.....	292
ПРИЛОЖЕНИЕ.	
Великие химики мира.....	296
Вклад в химическую науку учёных – химиков Узбекистана	304
ЛИТЕРАТУРА.....	307



Гарибян Ирина Ивановна

доцент кафедры «Химия» Ташкентского института
текстильной и лёгкой промышленности

**Победитель Педагогического гранта
ФОНДА «ФОРУМ КУЛЬТУРЫ И ИСКУССТВА
УЗБЕКИСТАНА»**

**Победитель Национального конкурса
«ЖЕНЩИНА ГОДА» - 2009**

Творческая личность: увлекается поэзией, пишет стихи, составляет кроссворды по темам занятий, для студентов устраивает химические викторины, игры, конференции. Активно участвует в жизни кафедры, института, Республики Узбекистан.

Пользуется заслуженным авторитетом и уважением среди студентов и преподавателей.

Электронная почта irina_garibyan@mail.ru